This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.
Nr. 34.

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0412 1518

PHOTOCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN

VON

R. BUNSEN UND H. E. ROSCOE.

(1855—1859.)

ERSTE HÄLFTE.

Q
111
O85
no. 34
1892
LANE
HIST

ENGELMANN IN LEIPZIG.

Die Klassiker der exakten Wissenschaften.

Herausgegeben von **Prof. Wilh. Ostwald** in Leipzig.

8. In Leinen gebunden.

Erschienen sind:

Nr. 1. **H. Helmholtz,** Erhaltung der Kraft. (1847.) (60 S.) 80 ₰.

» 2. **C. F. Gauss,** Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungskräfte. (1840.) Herausg. von A. Wangerin. (60 S.) 80 ₰.

» 3. **J. Dalton** u. **W. H. Wollaston,** Abhandlungen zur Atomtheorie. (1803—1808). Herausg. v. W. Ostwald. Mit 1 Taf. (30 S.) 50 ₰.

» 4. **Gay-Lussac,** Jod. (1814.) Herausg. v. W. Ostwald. (52 S.) 80 ₰.

» 5. **C. F. Gauss,** Flächentheorie. (1827.) Deutsch herausg. v. A. Wangerin. (62 S.) 80 ₰.

» 6. **E. H.** [illegible] auf die Lehre vom F[illegible] v. Frey. Mit 1 Taf.

» 7. **F. W.** [illegible] Herausg. von H. Br[illegible]

» 8. **A. A**[illegible] ekulartheorie. (1811 [illegible] ald. (50 S.) ℳ 1.2[illegible]

» 9. **H. He**[illegible] 342.) Herausg. v. W.

» 10. **F. Net**[illegible] schen Ströme. (1845.

» 11. **Galile**[illegible] monstrationen über [illegible] g mit 13 u. 2. Tag[illegible] u. herausg. v. A. v.

» 12. **I. Ka**[illegible] v. H. Ebert. (101 S[illegible]

» 13. **Coulo**[illegible] Magnetismus. (1785-[illegible] Mit 14 Textf. (88 S.

» 14. **C. F.** [illegible] r. Functionen etc. [illegible] ℳ 1.50.

» 15. **Théod**[illegible] ıtion. (1804.)

LANE MEDICAL LIBRARY
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
1885
Gift of
R.M. Loeser.

PHOTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

von

R. BUNSEN und H. E. ROSCOE.

(1855—1859.)

Erste Hälfte.

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

Mit 13 Figuren im Text.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.

LANE LIBRARY

A111H
085
h.34
1892

Photochemische Untersuchungen.

Von

Dr. R. Bunsen und **Dr. H. E. Roscoe.**

Erste Abtheilung.

Pogg. Ann. B. 96 S. 373—394.

[373] Photochemische Maassbestimmungen, die auf mehr als eine Schätzung Anspruch machen sollen, sind mit Schwierigkeiten so erheblicher Art verbunden, dass man bisher noch auf jede Einsicht in die Gesetze der chemischen Wirkungen des Lichtes hat Verzicht leisten müssen.

Eine Arbeit über diesen Gegenstand, welche unsere Thätigkeit fast zwei Jahre lang in Anspruch genommen hat, veranlasste uns gleich anfangs, die Einwirkung des [374] Lichtes auf wässrige Lösungen von Jod, Brom und Chlor, sowohl für sich, als auch bei Gegenwart wasserstoffhaltiger organischer Substanzen, mit besonderer Sorgfalt zu verfolgen. Obgleich diese unsere ersten Versuche nicht für die Öffentlichkeit bestimmt, sondern nur zu unserer eigenen Belehrung in der Absicht angestellt worden sind, einen Ausgangspunkt zur Lösung der uns vorgesetzten Aufgabe zu gewinnen, so sehen wir uns demungeachtet zu deren Publication durch eine seitdem von Hrn. Dr. *Wittwer* in diesen Ann. Bd. 94, S. 597 erschienene auf denselben Gegenstand bezügliche Arbeit veranlasst. Die experimentellen und theoretischen Resultate, welche Hr. *Wittwer* in dieser Arbeit mittheilt, stehen nämlich mit den unserigen in einem völlig unlösbaren Widerspruche. Wir haben daher durch Wiederholung seiner Versuche eine Lösung dieses Widerspruchs zu finden versucht. Da indessen unser Bemühen in dieser Beziehung ein vergebliches gewesen ist, so müssen wir uns darauf

41784

beschränken, dem Leser durch die gewissenhafteste Mittheilung aller Einzelheiten unserer Versuche ein eigenes Urtheil in dieser Angelegenheit zu ermöglichen.

Herr *Wittwer* ist bei seinen Untersuchungen von den chemischen Veränderungen ausgegangen, welche das Chlorwasser unter dem Einflusse des Lichtes erleidet. Der Werth seiner Maassbestimmungen hängt daher vorzugsweise von der Schärfe und Sicherheit der Methode ab, durch welche der Chlorgehalt des Wassers bestimmt wurde. Er hat sich dazu des alten Verfahrens mit einer durch Indigo gefärbten Lösung von arseniger Säure bedient, das bekanntlich schon an sich, besonders aber bei verdünnten Chlorlösungen, unsichere Resultate giebt, und längst durch bessere Methoden verdrängt ist. Wir haben daher bei allen unsern Versuchen das viel schärfere und zuverlässigere Verfahren der jodometrischen Titrirung benutzt, welches selbst noch bei den grössten Verdünnungen des Chlorwassers eine Genauigkeit zulässt, wie sie nur bei wenigen andern analytischen Bestimmungen erreichbar ist.

[375] Die Lösung von Jod in chemisch reinem Jodkalium, welche zu fast allen unsern Versuchen gedient hat, wurde mit gereinigtem, bei ungefähr 300° C. getrocknetem sauren chromsauren Kali titrirt, wobei sich folgende Werthe ergaben*):

	Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.
A	0,0808	0,0725	0,1257
n	2	2	3
t	174,0	173,6	173,0
t_1	58,3	85,0	62,2
α	0,0007138	0,0007077	0,0007043

Ein Burettengrad enthielt daher im Mittel aus diesen drei Versuchen $\alpha = 0{,}0007086$ g Jod. Um diesen Mittelwerth noch genauer zu erhalten, wurde die Jodlösung noch mit einer concentrirteren zu einer andern Zeit und mit andern Materialien bereiteten Titrirflüssigkeit verglichen, deren Mittelwerth von α nach den folgenden Versuchen 0,002416 g betrug:

*) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 86, S. 281. Bei diesen und bei allen folgenden Versuchen wurde es niemals versäumt, die Luft aus dem Titrirkölbchen durch etwas kohlensaures Natron vor dem Erhitzen auszutreiben.

	Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.
A	0,1755	0,1596	0,2029
n	4	3	4
t	61,1	59,2	59,0
t_1	58,2	7,9	22,1
α	0,002412	0,002407	0,002428.

Ein gleiches Maass gehörig verdünnter schwefliger Säure erforderte von der letzten Jodlösung 42,1 und von der ersteren 144,0 Burettengrade. Daraus folgt der oben direct gleich 0,0007086 g gefundene Werth von α zu 0,0007063 g. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen 0,0007075 wurde dem grössten Theile unserer Titrirungen zu Grunde gelegt.

In ähnlicher Weise haben wir uns durch Versuche, die wir hier übergehen zu können glauben, überzeugt, dass [376] die Jodflüssigkeit während der Dauer eines ganzen Jahres keine Veränderungen erleidet, welche die Schärfe der Versuche hätten beeinträchtigen können. Die in der vorgeschriebenen Verdünnung zu unsern Titrirungen verwandte schweflige Säure kann nicht zu Irrthümern Veranlassung geben, da es im Principe der von uns befolgten Methode liegt, dass eine langsame Veränderung dieser Säureflüssigkeit ohne wesentlichen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate bleibt*).

Obwohl sich die allgemeine jodometrische Methode bereits in zahlreichen Untersuchungen bewährt hat, so dürfte es doch nicht überflüssig sein, hier noch an einigen Beispielen zu zeigen, welche Genauigkeit namentlich bei Chlorbestimmungen dadurch erreicht werden kann.

0,2529 g reines saures chromsaures Kali wurden mit Salzsäure gekocht und das abgeschiedene Chlor in Jodkaliumlösung ohne Verlust aufgefangen. Die Titrirung der Lösung gab $n = 5$; $t = 62{,}0$; $t_1 = 51{,}5$; $\alpha = 0{,}002504$. Diese Werthe

*) Wir betrachten diese Eigenthümlichkeit unserer Methode als den grössten Vorzug derselben und können uns nicht damit einverstanden erklären, wenn *Mohr* (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 93, Heft 1) diesen Vorzug aufgiebt, indem er aus Bequemlichkeitsrücksichten die Methode nach dem alten Titrirverfahren wieder umformt. Nicht minder unzulässig ist der an derselben Stelle gemachte Vorschlag, Chlorlösungen sogleich, ohne vorherigen Zusatz von Jodkalium zu titriren. Man erhält dadurch ein vollkommen fehlerhaftes Resultat, wie man es oft auch erhält, wenn man die Jodausscheidungen nicht, wie es die Methode vorschreibt, für sich, sondern in gemengten Flüssigkeiten vornimmt.

entsprechen 0,18089 g Chlor; die dem zugesetzten Salze äquivalente Menge Chlor beträgt 0,18091 g. Wir führen noch eine nach der jodometrischen Methode angeführte Dichtigkeitsbestimmung des Chlorgases an, welche uns Herr Dr. Landolt mitgetheilt hat: Durch eine auf beiden Seiten ausgezogene Glasröhre wurde so lange ein Strom trockenen reinen Chlorgases geleitet, bis alle atmosphärische Luft verdrängt war. Die an ihren Enden mit Kautschukröhrchen versehene Röhre wurde darauf, nachdem Temperatur und Barometerstand notirt war, [377] verschlossen, unter einer Jodkaliumlösung geöffnet und das ausgeschiedene Jod titrirt.

Der Versuch gab:

Inhalt der Glasröhre	31,050 ccm
Temperatur des Gases	22,7° C.
Barometerstand bei 25,4° C.	0,7567 mm

$n = 2$; $t = 31{,}9$; $t' = 0{,}3$; $\alpha = 0{,}005069$.

28,439 ccm Chlor von 0° und 0,76 Druck wiegen demnach 0,08997 g.

Das aus diesen Daten berechnete specifische Gewicht des Chlors beträgt daher 2,446; das aus dem Atomgewicht berechnete 2,449.

Diese und viele andere im Verlaufe unserer Arbeit mitgetheilte Versuche zeigen, dass die jodometrische Chlorbestimmung von den Fehlerquellen frei ist, welche man bekanntlich bei dem von Hrn. *Wittwer* befolgten älteren *Gay-Lussac*'schen Verfahren zu befürchten hat.

Aber ganz abgesehen von den Fehlern einer übelgewählten Methode liegt eine Quelle noch viel gröberer Irrthümer in der Vernachlässigung der störenden Einflüsse, welche aus den Erscheinungen der Gas-Absorption und -Diffusion hervorgehen. Hr. *Wittwer* glaubt sich vor diesen Einflüssen schon dadurch gesichert zu haben, dass er nur solche Chlorlösungen zu seiner arsenikalischen Titrirflüssigkeit tropfte, welche auf 1000 Gewichtstheile Wasser nicht mehr als 1 bis 4 Theile Chlor enthielten. Durch den einfachsten Versuch würde er sich indessen leicht haben überzeugen können, dass man auf diesem Wege auch nicht einmal annähernd genaue Resultate erhalten kann, da auch Chlorlösungen von der angegebenen Verdünnung in ähnlicher Weise den Absorptions- und Diffusions-Erscheinungen unterworfen sind wie concentrirtere.

Welchen Verlusten an Chlor man bei dem Ausgiessen solcher Lösungen ausgesetzt ist, mögen folgende Versuche zeigen.

Versuch I. Ein kleines 9,834 ccm fassendes Fläschchen mit gut schliessendem Glasstöpsel wurde mit Chlorwasser [378] angefüllt, und rasch in eine Jodkaliumlösung entleert. Die Titrirung gab $n = 2$; $t = 107{,}3$; $t' = 99{,}6$! $\alpha = 0{,}0005952$. Dies entspricht 1,945 g Chlor in 1000 Wasser. Derselbe Versuch nur mit dem Unterschiede wiederholt, dass das Chlorwasser, wie es bei den Titrirungen des Hrn. *Wittwer* geschah, eingetropft wurde, gab: $n = 1$; $t = 107{,}2$: $t_1 = 1{,}4$; $\alpha = 0{,}0005952$; oder in 1000 g Flüssigkeit 1,790 g Chlor.

Versuch II. Dasselbe Flüssigkeitsvolumen wie früher rasch eingegossen gab: $n = 1$; $t = 107{,}3$; $t_1 = 1{,}3$; $\alpha = 0{,}0005952$; oder 1,792 g Chlor in 1000 Wasser; eingetropft wurde erhalten: $n = 1$; $t = 107{,}3$; $t_1 = 10{,}8$; $\alpha = 0{,}0005952$; oder 1,633 Chlor in 1000 Th. Wasser.

Versuch III. Beim raschen Eingiessen wurde erhalten: $n = 1$; $t = 148{,}3$; $t_1 = 56{,}9$; $\alpha = 0{,}0007075$; was 1,838 pro Mille Chlor entspricht; beim Eintropfen derselben Flüssigkeitsmenge ergab sich: $n = 1$; $t = 148{,}3$; $t_1 = 67{,}0$; $\alpha = 0{,}0007075$; oder 1,635 pro Mille Chlor.

Versuch IV. Bei dem raschen Eingiessen wurde gefunden: $n = 1$; $t = 148{,}2$; $t_1 = 62{,}0$; $\alpha = 0{,}0007075$; oder 1,733 pro Mille Chlor; beim Eintropfen desselben Flüssigkeitsvolumens erhielten wir: $n = 1$; $t = 148{,}2$; $t_1 = 68{,}6$; $\alpha = 0{,}0007075$; oder 1,601 pro Mille Chlor.

Die erste der nachstehenden Columnen giebt den Chlorgehalt nach dem raschen Eingiessen, die zweite nach dem Eintropfen in eine Jodkaliumlösung, die dritte den beim Eintropfen stattgehabten Chlorverlust in Procenten.

I.	II.	III.
1,945	1,789	8,0
1,792	1,633	8,9
1,738	1,635	11,1
1,733	1,601	7,6

Der Chlorverlust beim Austropfen beträgt daher im Mittel ungefähr 9 Proc. Erwägt man, dass das rasche Ausgiessen aus dem Maassfläschchen ebenfalls mit einem Chlorverlust verbunden sein musste, und dass ein grosser Theil der Versuche des Hrn. *Wittwer* mit noch concentrirteren [379] Lösungen, als wir sie

anwandten, ausgeführt sind, so wird man den Fehler, welcher durch die Art der Titrirungen von Hrn. *Wittwer* begangen wurde, auf kaum weniger als durchschnittlich 9 Proc. vom Chlorgehalt des angewandten Chlorwassers anschlagen müssen.

Sehen wir nun, in welchem Verhältniss diese Fehlerquelle zu der Genauigkeit steht, welche die S. 599 der citirten Abhandlung zusammengestellten Versuche darbieten. Wir haben, um diese Vergleichung zu erleichtern, in der nachstehenden ersten Columne die procentischen Chlorverluste zusammengestellt, welche Hr. *Wittwer* bei der Insolation seiner Chlorlösungen beobachtete, und in der zweiten die Verluste, welche seiner Theorie zufolge hätten beobachtet werden müssen, wenn die Versuche mit gar keinen Fehlern behaftet gewesen wären.

Durch Insolation bewirkter Chlorverlust in Procenten vom ursprünglichen Chlorgehalt der angewandten Lösungen.

I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
28,1	28,1	41,2	41,2	8,9	8,9	9,9	9,9
27,9	28,1	42,6	41,2	7,8	8,9	12,4	9,9
27,4	28,1	40,9	41,2	8,0	8,9	10,9	9,9
27,3	27,3	10,4	10,4	33,6	33,6		
28,4	27,3	11,5	10,4	35,0	33,6		
25,7	27,3	10,4	10,4	35,4	33,6		

Es ist eben nachgewiesen worden, dass sich der allein durch Chlordiffusion bewirkte Fehler auf durchschnittlich 9 Einheiten der vorstehenden Zahlen belaufen kann, also bei einigen Versuchen auf mehr als den ganzen Zahlenwerth, aus welchen die Theorie abgeleitet wird! Ist es unter solchen Umständen schwer begreiflich, wie Hr. *Wittwer* überhaupt eine so fehlerhafte Methode befolgen mochte, so wird es vollkommen räthselhaft, wie er dadurch zu einer Uebereinstimmung gelangte, die sich bei einem mittleren Beobachtungsfehler von 9 Procent nicht ein einziges Mal bis zu einer Unsicherheit von 1 Procent erstreckt.

[380] Wir führen noch ein Beispiel an, welches beweist, wie wenig Hr. *Wittwer* diese aus der Diffusion entspringenden Fehler gekannt und vermieden hat. Seite 608 der Abhandlung heisst es: »Wohl zu berücksichtigen ist die Einwirkung des Chlors auf Wasserdampf. Wenn das Wasser die Luftform annehmen

soll, muss bekanntlich 1 g 550 Wärmeeinheiten aufnehmen; aber seine Bestandtheile hängen nun um diese Wärme weniger zusammen und wenn nun noch Chlor im Lichte darauf einwirkt, so geht die Zersetzung rascher vor sich, als bei tropfbar flüssigem Wasser.

Wir finden als Beweis für diese Ansicht folgende Versuche angeführt.

Drei Fläschchen wurden das erste vollständig, das zweite zu $\frac{1}{2}$, das dritte zu $\frac{1}{4}$ mit Wasser von 3,720 pro Mille Chlorgehalt angefüllt, und einer gleichen Einwirkung des Lichtes ausgesetzt. Das erste verlor 17,07, das zweite 32,00 und das dritte 48,47 Procent. — Hr. *Wittwer*, der diese Differenzen ohne Weiteres einer in Folge der latenten Wärme des Wasserdampfes veränderten Verwandtschaft zuschreibt, hat nicht daran gedacht, dass zwischen dem Chlor des Wassers und zwischen dem darüber befindlichen Stickstoff und Sauerstoff ein Austausch stattfinden muss, und dass nach dem Gesetze der Gasabsorption der dadurch im Wasser bewirkte Chlorverlust um so grösser ausfällt, je mehr das Volumen der Luft gegen das des Wassers wächst. — Wir haben seinen Versuch wiederholt nur mit dem Unterschiede, dass wir die wohlverschlossenen Fläschchen mit Luft und Chlorwasser bei völligem Ausschluss des Lichtes sich selbst überliessen. Schon nach Verlauf von 4 Stunden zeigte sich, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, ein solcher Einfluss der diffusiven Absorption, dass man annehmen muss, Hr. *Wittwer* habe bei seinen Versuchen viel mehr diese als die Wirkungen des Lichtes gemessen.

[381] **Tabelle 1.**

	Vol.	n	t_1	t	Chlor in 1000 Th.
Fläschchen ganz gefüllt	18,83	5	132,0	133,2	4,718
» $\frac{1}{2}$ »	26,28	6	112,0	133,0	4,343
» $\frac{1}{4}$ »	11,42	2	12,5	129,0	3,576
» $\frac{1}{4}$ »	10,00	2	38,0	128,7	3,650

Die Fläschchen wurden 4 Stunden nach der Füllung geprüft. Der Jodgehalt eines Burettengrades betrug $\alpha = 0{,}0005952$.

Das zur Hälfte gefüllte Fläschchen verlor daher von seinem Chlorgehalt nach vierstündigem Verweilen im Dunkeln 8 Proc., die zu $\frac{1}{4}$ gefüllten 22,6 und 24,2 Proc.

Man könnte vielleicht den Grund für diesen so bedeutenden

Chlorverlust in der grösseren Concentration der angewandten Lösungen suchen. Wir haben daher noch einige Versuche mit verdünnteren Lösungen angestellt, aber auch bei diesen ergab sich ein ähnliches Resultat.

Tabelle 2.

Im Dunkeln 4 Stunden aufbewahrt; $\alpha = 0{,}0005952$.

	Vol.	n	t	t_1	Chlor in 1000 Th.
Fläschchen ganz gefüllt	18,83	1	189,0	18,8	1,503
» $\frac{1}{2}$ »	23,80	2	189,0	170,8	1,448
» $\frac{1}{4}$ »	10,20	1	189,0	106,0	1,353

Tabelle 3.

Im Dunkeln 15 Stunden aufbewahrt; $\alpha = 0{,}0005952$.

	Vol.	n	t	t_1	Chlor in 1000 Th.
Fläschchen ganz gefüllt	18,83	1	182,0	15,0	1,475
» $\frac{1}{2}$ »	29,55	2	182,0	119,3	1,377
» $\frac{1}{4}$ »	10,60	1	181,0	106,0	1,177
» $\frac{1}{4}$ »	12,15	1	183,8	98,0	1,174

[382] Die zur Hälfte gefüllten Fläschchen verloren daher 3,66 und 6,64, die zu $\frac{1}{4}$ gefüllten 9,98, 20,2 und 20,4 Procent ihres Chlorgehaltes. Nimmt man hinzu, dass Hr. *Wittwer* bei dem Eintropfen seines Chlorwassers in die Titrirflüssigkeit noch einen weiteren Verlust an Chlor erhalten musste, so wird man schon von vorn herein über den Zuverlässigkeitsgrad seiner Versuche ein Urtheil fällen können.

Wir haben uns von diesen groben durch Gasaustausch herbeigeführten Fehlern dadurch unabhängig gemacht, dass wir die Insolation in hermetisch verschlossenen Glasröhren bewirkten und in den Röhren das Volumen der Luft gegen das des Chlorwassers verschwindend klein anwendeten. Von ein und derselben möglichst reinen und fehlerfreien 18 mm weiten Glasröhre wurden gleich lange Stücke auf beiden Seiten zu feinen Spitzen ausgezogen. Alle diese Röhrchen senkten wir darauf mit ihrer Spitze bis auf den Boden des die wohlgemischte im Dunkeln bereitete Chlorlösung enthaltenden Gefässes langsam ein. Das vom Boden aus emporsteigende Chlorwasser kommt dabei kaum einige Secunden und ohne alle Schwankungen mit dem Luft-

inhalt der Röhre in Berührung. Nachdem wir die obere aus der Flüssigkeit hervorragende ausgezogene Spitze mit einem Wachskügelchen verschlossen, wurde die ganze Röhre aus dem Wasser entfernt und mittels des Löthrohrs auf beiden Seiten hermetisch verschlossen, wobei nur eine ganz kleine Luftblase über der Flüssigkeit blieb, um das Zerspringen der Röhre bei einem eintretenden Temperaturwechsel zu verhüten. Die vor dem Versuch gewogene Röhre wurde nach der Füllung sammt den abgeschmolzenen Röhrenenden bei Kerzenlicht gewogen. Die Differenz beider Wägungen gab das Gewicht des in der Röhre enthaltenen Chlorwassers. Da das letztere bei dieser Art der Füllung kaum einige Secunden mit einer nur 2,5 qcm grossen nicht schwankenden Oberfläche die Luft berührt und dann sogleich durch einen hermetischen Verschluss vor jedem weiteren Zutritt derselben geschützt bleibt, so ist man vor den störenden Einflüssen der Diffusion vollkommen geschützt. [**383**] Um auch später bei der Titrirung diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde die untere Spitze des senkrecht gehaltenen Röhrchens unter Jodkaliumlösung abgebrochen und darauf die obere ebenfalls geöffnet, wodurch die Chlorlösung zu der Jodkaliumflüssigkeit floss, ohne mit der äusseren Luft in Berührung zu kommen. Das Chlorwasser, welches an den Röhrenwänden hängen bleibt, und die kleine Menge Chlor, welche davon im Innern der Röhre abdunsten kann, lässt sich leicht durch Ausschwenken des Röhrchens mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung noch gewinnen. Das Gewicht des Chlors c, welches dem ausgeschiedenen Jod äquivalent ist, ergiebt sich dann nach dem von einem von uns in *Liebig*'s Annalen Bd. 86 S. 272 beschriebenen Verfahren mit Hülfe der Formel $c = \frac{Cl}{J} a(nt - t_1)$.

Nach diesen Erörterungen wenden wir uns zu der kritischen Beleuchtung der *Wittwer*'schen Arbeit selbst. Den Ausgangspunkt und die Basis aller darin enthaltenen Schlüsse bildet der S. 598 aufgestellte Satz:

Bei gleicher Beleuchtung ist die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional. — Schon vom theoretischen Standpunkte aus erscheint die Annahme einer solchen Proportionalität im höchsten Grade unwahrscheinlich. Sie würde die weitere Annahme voraussetzen, dass die chemische Anziehung, welche das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ausübt, unabhängig von den chemischen Anziehungen der übrigen bei der Zersetzung schon vorhandenen oder noch

gebildeten Körper wirkt, während doch die alltägliche Erfahrung in der Chemie lehrt, dass die Verwandtschaft als die Resultante der Anziehungen betrachtet werden muss, welche nicht nur von den sich verbindenden, sondern zugleich von sämmtlichen die chemische Action zunächst umgebenden Molecülen ausgeht, und dass mit der relativen Menge und substanziellen Verschiedenheit dieser Molecüle die Grösse der chemischen Anziehung nach uns noch völlig unbekannten Gesetzen veränderlich ist. Der [384] Stickstoff im isolirten Zustande ist gewiss einer der indifferentesten Körper, und doch reicht die blosse Gegenwart desselben hin, die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff so weit zu verändern, dass diese beiden Gase auf eine ganz veränderte Entzündungstemperatur erhitzt werden müssen, um sich zu Wasser zu vereinigen. Ganz ähnliche Erscheinungen bieten alle Gase bei ihrer Vermischung dar. Die zahllosen Vorgänge, die wir unter dem Namen der Katalyse zusammenzufassen pflegen, sind nur specielle, leichter für uns erkennbare Fälle dieser allgemeinen Wirkungsweise der Verwandtschaft. Solchen Erscheinungen gegenüber wird man daher schon von vorn herein nicht erwarten können, dass die wasserzersetzende Kraft des Chlors durch die relativ veränderliche Masse des vorhandenen Wassers und durch die chemische Wechselwirkung desselben mit dem Chlor und dem bei der Zersetzung neu gebildeten Sauerstoff und Chlorwasserstoff keine Aenderung erleiden sollte. Hr. *Wittwer* hat diesen Einflüssen auf die chemische Verwandtschaft so wenig Rechnung getragen, dass er sogar die Anwesenheit von Salzsäure für indifferent erklärt, indem er ausdrücklich angiebt, sich durch wiederholte Versuche von dieser Indifferenz überzeugt zu haben. Folgende Thatsachen werden zur Genüge darthun, wie weit diese Behauptung von der Wahrheit abliegt. Das durch Elektrolyse aus concentrirter Salzsäure zwischen Platten von chemisch reiner Kohle erhaltene Knallgas besteht, wie einer von uns gezeigt hat, genau aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff. Wird dasselbe unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln durch Waschen mit Wasser von jeder Spur Salzsäure und durch Chlorcalcium von Wasserdampf befreit, so ist die gegenseitige Verwandtschaft der Gase so gross, dass sie sich bisweilen noch in Mengen von 50 bis 60 ccm selbst an trüben Tagen in diffusem Zimmerlicht mit Explosion entzünden. Dasselbe Gasgemenge, über wässeriger, mässig concentrirter Salzsäure aufgefangen, verbindet sich nur schwierig und

kann den directen Sonnenstrahlen ohne alle Gefahr einer Explosion ausgesetzt werden. Wir haben [**385**] hier also einen Fall, wo die Schwächung der Verbindungsfähigkeit des Chlors unter dem Einflusse der Salzsäure durch den einfachsten Versuch auf die augenfälligste Weise nachgewiesen werden kann. Dass durch Chlor auch bei der Wasserzersetzung die Verwandtschaft durch die Rückwirkung der gebildeten Salzsäure verändert wird, ist nicht schwieriger zu erweisen. Wir haben vor beinahe zwei Jahren eine ungefähr ein Gramm Wasser enthaltende Glasröhre von 82,3 ccm Inhalt mit chemisch reinem Chlorgas gefüllt und vor der Lampe hermetisch verschlossen. Nachdem diese Röhre länger als 20 Monate an einem den directen Sonnenstrahlen den ganzen Tag über zugänglichen Orte der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war, ohne dass die Färbung des Gases eine bemerkbare Veränderung erlitt, wurde sie unter einer mässig concentrirten Kalilösung geöffnet. Der von der Lösung nicht absorbirbare Gasrückstand betrug nur 2,4 Procent von dem Volumen des angewandten Chlors. Man kann daraus schliessen, dass die Verwandtschaft des letzteren zum Wasserstoff verschwindend klein wird, sobald eine gewisse Menge Salzsäure gebildet ist. Aus den nachfolgenden numerischen Daten lässt sich entnehmen, wie gross dieser rückwirkende Einfluss der Salzsäure auf die wasserzersetzende Kraft des Chlors ist.

Tabelle 4.

1 Stunde im directen Sonnenlicht.

	Reines Chlorwasser.		Chlorwasser mit 10 Proc. Salzsäure.	
$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolation	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gew. des Wassers	27,057 g	29,373 g	27,463 g	28,601 g
t	150,5	135,7	133,2	135,7
t_1	11,4	95,4	24,6	22,6
n	1	1	1	1
Chlor in 1000 Wasser	1,017	0,271	0,782	0,782
Von 100 Chlor verschwinden	0	73,4	0	0

[386]

Tabelle 5.

6 Stunden 40 Minuten, bei abwechselnd diffusem und directem Sonnenlicht bestrahlt.

	Reines Chlorwasser		Chlorwasser mit 10 Proc Salzsäure.	
$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gew. des Wassers	29,001 g	27,832 g	27,463 g	29,378 g
t	133,3	8,4	133,2	132,5
t_1	115,0	7,8	24,6	17,8
n	2	1	1	1
Chlor in 1000 Wasser	1,0338	0,00426	0,7820	0,7720
Von 100 Th. Chlor verschwinden	0	99,6	0	1,3

Tabelle 6.

1 Stunde im diffusen und dann 30 Minuten im directen Sonnenlicht.

	Reines Chlorwasser.		Chlorwasser mit 3 Proc. Salzsäure.	
$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gew. des Wassers	29,831 g	29,484 g	28,560 g	29,804 g
t	108,8	107,1	108,7	107,1
t_1	62,0	102,0	92,0	77,2
n	3	3	3	3
Chlor in 1000 Wasser	1,753	1,471	1,621	1,620
Von 100 Th. Chlor verschwinden	0	16,1	0	0

Tabelle 7.

1 Stunde im diffusen und dann 30 Minuten im directen Sonnenlicht.

	Reines Chlorwasser.		Chlorwasser mit 3 Proc. Salzsäure.	
$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gew. des Wassers	29,781 g	32,131 g	27,185 g	31,761 g
t	108,6	107,1	108,6	107,0
t_1	85,4	97,0	1,0	87,2
n	2	2	1	2
Chlor in 100 Wasser	0,875	0,721	0,783	0,789
Von 100 Th. Chlor verschwinden	0	17,6	0	— 0,9

[387] Nach Tabelle No. 4 verlor daher eine Chlorlösung, die für sich eine Stunde lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt war, 73,4 Proc. Chlor. Dieselbe Lösung mit 10 Procent Salzsäure erlitt unter denselben Umständen nicht die mindeste Veränderung. Nach Tabelle No. 5 verlor eine Chlorlösung für sich gegen 6½ Stunden abwechselnd dem directen und diffusen Sonnenlicht ausgesetzt 99,6 Procent, also nahezu ihren ganzen Chlorgehalt. Bei einem Gehalt von 10 Proc. Salzsäure verschwanden bei derselben Bestrahlung nur 1,3 Procent. Nach Tabelle No. 6 und No. 7 verlor Chlorwasser für sich eine Stunde dem diffusen und 30 Minuten dem directen Sonnenlicht ausgesetzt 16,1 bis 17,6 Procent Chlor; mit drei Procent Salzsäure derselben Bestrahlung unterworfen, verminderte die Lösung ihren Chlorgehalt gar nicht. Wir führen zur weiteren Bestätigung der fraglichen Thatsache nur noch einen unserer älteren Versuche an, welcher beweist, dass auch die zersetzende Kraft, welche Brom auf alkoholhaltiges Wasser ausübt, bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure verändert wird.

Tabelle 8.

Alkoholisches Bromwasser.			Dasselbe mit ¼ bis ¾ Proc. Bromwasserstoffsäure.			
$\alpha = 0{,}00225993$	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.
No. des Versuchs	1	2	3	4	5	6
Dauer der Insolation	0	30′	0	30′	45′	60′
Gew. d. Wassers 1. g	200	200	200	200	200	200
t	47,0	46,2	47,0	46,2	46,2	44,4
t_1	19,4	32,8	19,4	21,5	24,0	21,7
n	1	1	1	1	1	1
Brom i. 100 Th. Wasser	1,965	0,954	1,966	1,759	1,581	1,617

Die unterste Horizontalspalte der Tabelle zeigt, dass in der säurefreien Bromflüssigkeit nach 30 Minuten langer Insolation 51,5 Procent Brom verschwunden waren, während dieselbe nicht einmal 1 Procent Bromwasserstoff enthaltende Flüssigkeit durch gleichzeitige Insolation in derselben [388] Zeit 10,5 Procent und in der doppelten Zeit nur 17,75 Procent Brom verlor.

Nach allen diesen Versuchen kann es nicht dem mindesten Zweifel unterliegen, dass die bei der Wasserzersetzung durch Chlor gebildete Salzsäure eine sehr bedeutende Rückwirkung auf die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ausübt.

Welche Umstände Hrn. *Wittwer*, der sogar mit Salzsäure versetzte Chlorkalklösungen zu absoluten Maassbestimmungen der chemischen Strahlen anzuwenden empfiehlt, diese Thatsache haben übersehen lassen, vermögen wir nicht anzugeben, da kein einziger seiner »wiederholt angestellten« diesen Gegenstand betreffenden Versuche in der Abhandlung speciell mitgetheilt wird.

Aber räthselhafter und unerklärlicher noch müssen Hrn. *Wittwer*'s Fundamental-Versuche selbst erscheinen. Denn man begreift nicht wohl, wie eine mit einem mittleren Fehler von mindestens 9 Procent behaftete Beobachtungsmethode Zahlenwerthe liefern konnte, deren Unsicherheit die Grenzen der Wägungsfehler kaum erreicht, und wie diese Zahlenwerthe im genauesten Einklange stehen mit einer Hypothese, welche auf die Zersetzung des Chlorwassers, wie unsere Versuche zeigen werden, gar keine Anwendung findet.

Die Theorie des Hrn. *Wittwer* geht nämlich von der Voraussetzung aus, dass wässrige Chlorlösungen von beliebigem Chlorgehalt bei gleicher Bestrahlung einen gleichen Bruchtheil ihres ursprünglichen Chlorgehalts verlieren, mit der Beschränkung jedoch, dass die durchstrahlte Chlorwasserschicht eine gewisse Dicke nicht überschreitet. Um dieser Beschränkung ebenfalls zu genügen, haben wir bei den nachstehenden tabellarisch zusammengestellten Versuchen zur Insolation des Chlorwassers hermetisch verschlossene Glasröhren von dünnem klarem Glase angewandt, deren Durchmesser nur 20,0 mm betrug, und daher geringer war als der Durchmesser der von Hrn. *Wittwer* bei seinen Versuchen benutzten Stöpselgläser. Trotzdem zeigt sich bei unseren Versuchen auch nicht einmal eine Annäherung [389] an das von Hrn. *Wittwer* angenommene Gesetz. Statt des von der Theorie geforderten g l e i c h e n procentischen Chlorverlustes finden wir folgenden:

Nach Tabelle	No.	9	11,94	und	15,7	Procent			
»	»	10	43,0	»	37,5	»			
»	»	11	45,9	»	53,6	und	40,4	Procent	
»	»	12	68,6	»	75,3	»	62,8	»	
»	»	13	81,8	»	88,2	»	77,9	»	
»	»	14	73,3	»	58,7	Procent.			

Tabelle 9.

Reines Chlorwasser 69 Stunden von hellem diffusem Sonnenlicht beschienen.

$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gewicht des Chlorwassers	32,786	27,879	29,781	28,142
t	144,5	145,5	108,6	145,0
t_1	9,0	81,0	35,4	40,0
n	2	2	2	1
Chlor in 1000 Th.	1,688	1,496	0,875	0,738
Von 100 Chlor verschwinden	0	11,94	0	15,7

Tabelle 10.

Reines Chlorwasser 168 Stunden diffusem Licht ausgesetzt.

$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gewicht des Chlorwassers	27,199	25,685	30,525	27,570
t	136,8	135,2	136,2	135,2
t_1	25,0	1,3	3,0	60,0
n	2	1	1	1
Chlor in 1000 Th.	1,807	1,031	0,863	0,539
Von 100 Chlor verschwinden	0	43,0	0	37,5

Tabelle 11.

Reines Chlorwasser 1 Stunde im directen Sonnenlicht.

$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.
Gewicht des Wassers	24,070	25,158	27,020	27,156	27,537	21,379
t	110,0	109,8	109,0	109,8	109,8	109,8
t_1	5,5	36,0	79,5	43,4	27,9	71,9
n	3	2	2	1	1	1
Chlor in 1000 Th.	2,669	1,443	1,043	0,483	0,588	0,351
V. 100 Chlor verschw.	0	45,9	0	53,6	0	40,4

[390]

Tabelle 12.

Reines Chlorwasser 1 Stunde 30 Minuten im directen Sonnenlicht.

$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.
Gew. d. Chlorwassers	24,070	27,204	27,020	27,889	27,537	28,433
t	110,0	122,7	109,9	13,4	109,8	13,2
t_1	5,5	7,5	79,5	4,4	27,9	8,2
n	3	1	2	3	1	3
Chlor in 1000 Th.	2,669	0,837	1,027	0,254	0,588	0,218
V. 100 Chlor verschw.	0	68,6	0	75,3	0	62,8

Tabelle 13.

Reines Chlorwasser 2 Stunden im directen Sonnenlicht insolirt.

$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.	Vor der Insolat.	Nach der Insolat.
Gew. d. Chlorwassers	24,070	25,716	27,020	25,381	27,537	23,110
t	110,0	109,5	109,9	13,2	109,8	13,2
t_1	5,5	50,9	79,5	10,9	27,9	11,1
n	3	1	2	2	1	2
Chlor in 1000 Th.	2,669	0,451	1,027	0,121	0,588	0,131
V. 100 Chlor verschw.	0	01,8	0	88,2	0	77,9

Tabelle 14.

Reines Chlorwasser 1 Stunde 30 Minuten in directem Sonnenlicht insolirt.

$\alpha = 0{,}0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gewicht des Chlorwassers	27,075	29,373	29,300	25,755
t	150,5	135,7	133,1	135,6
t_1	11,4	95,4	57,0	108,0
n	1	1	1	1
Chlor in 1000 Th.	1,017	0,271	0,514	0,212
Von 100 Chlor verschwinden	0	73,3	0	58,7

Gehen wir bei der Betrachtung dieser Versuche von der einfachsten Hypothese aus, dass die zersetzende Kraft des Lichtes der Dauer und Intensität der Bestrahlung einerseits, und der in der Raumeinheit vorhandenen Masse andererseits proportional ist, so würde aus diesen Versuchen hervorgehen, dass die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff [391] des Wassers mit der Abnahme des Chlorgehaltes der Flüssigkeit zuerst zunimmt, dann ein Maximum erreicht, und zuletzt wieder abnimmt. Dass es an zahlreichen Analogien für eine solche Wirkungsweise der Verwandtschaft nicht fehlt, ist jedem Anfänger in der Chemie bekannt.

Obgleich es nach allen diesen Erörterungen fast überflüssig erscheinen muss, Hrn. *Wittwer*'s Versuchen noch weiter zu folgen, so haben wir doch die hoffnungslose Arbeit nicht gescheut, auch noch die in der Abhandlung Seite 600 und 601 mitgetheilten Versuche zu wiederholen.

Es leitete uns dabei nur die Absicht, kein Mittel unversucht zu lassen, das vielleicht auf eine Erklärung der hervorgehobenen Widersprüche führen könnte. Allein auch hier sind, wie vor-

auszusehen war, unsere Bemühungen fruchtlos geblieben. Zur weiteren Begründung seiner Behauptung, dass bei gleicher Beleuchtung die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional sei, beweist nämlich Hr. *Wittwer* durch Versuche, die trotz der oben nachgewiesenen Fehlerquellen wiederum mit dem zu beweisenden Satze auf das Schärfste übereinstimmen, dass die Aenderung des Chlorwassers dem Producte aus der Lichtquantität, der Chlorwasserstärke und der Zeit proportional sei. Zu diesem Zweck bestimmt er die Abnahme an Chlor, welche eine Chlorlösung erleidet, wenn sie 10, 20, 30, 40 etc. Minuten einer Bestrahlung von gleicher Intensität ausgesetzt bleibt, und findet aus S, der anfänglichen Stärke des Chlorwassers, und aus s, der späteren für die Zeit t bestimmten, mit Hülfe der Gleichung $J = \frac{2{,}3026}{t} (\log S - \log s)$ die Lichtstärke J wirklich für die stundenlange Dauer seiner Versuche bis auf Differenzen in der dritten Ziffer übereinstimmend; so wird z. B. S. 601 folgende Versuchsreihe mitgetheilt:

t.	s.	J.
10′	2,1659	0,11607
20′	1,9164	0,11923
30′	1,7279	0,11398
40′	1,5239	0,11690
50′	1,3660	0,11541.

[**392**] Die erste Columne giebt die Zeit der Insolation t, die zweite s den Chlorgehalt in 1000 Theilen Chlorwasser, welches vor der Insolation $2{,}4324 = S$ Chlor in 1000 Theilen Wasser enthielt. Wir haben oben gezeigt, dass der mittlere Fehler, dem man bei dem Austropfen einer Chlorflüssigkeit durch Diffusion ausgesetzt ist, gegen 9 Proc. beträgt. Nehmen wir an, dass dieser Fehler um das Doppelte zu gross angenommen sei, dass er also statt 9 Proc. nur $4\frac{1}{2}$ Proc. betrage, so ist der Irrthum, welchen Hr. *Wittwer* bei einer seiner Beobachtungen, z. B. bei der ersten ausgesetzt war, so gross, dass er statt der Zahl 0,11607 mit derselben Wahrscheinlichkeit die Zahl 0,16206 hätte erhalten können. Es lässt sich wohl denken, dass grobe Beobachtungsfehler, die stets in demselben Sinne wirken, eine gewisse Uebereinstimmung in gefundenen Zahlenwerthen herbeiführen können. Wie es aber möglich ist bei Grössen, deren Unsicherheit in Folge einer fehlerhaften Versuchsmethode bis 40 Proc. steigen kann,

in 15 Versuchen kein einziges Mal von den gefundenen Mittelzahlen eine Abweichung zu erhalten, die bis auf 5 Proc. steigt, das ist ein experimentelles Ergebniss, vor dem selbst die scharfsichtigste Conjecturalkritik verstummen muss. Um jedem Einflusse störender Nebenumstände zu begegnen, haben wir unsere Versuche ganz unter denselben äusseren Bedingungen ausgeführt, wie sie Hr. *Wittwer* bei den seinigen angiebt. Auch wir wählten zur Insolation die Mittagsstunden eines wolkenlosen Tages. Die Wahrscheinlichkeit, dass J bei unseren Beobachtungen constant blieb, ist viermal grösser als bei Hrn. *Wittwer*'s Versuchen, da wir die Insolation nach einem Systeme vorgenommen haben, welches für die Gleichheit der Bestrahlung J eine viermal kürzere Dauer fordert. Dies Verfahren ist folgendes:

Nehmen wir an, es seien fünf Chlorwasserproben derselben Lichtmenge während verschieden langer Dauer auszusetzen, z. B. die erste 18′, die zweite zweimal 18′, die dritte dreimal 18′ u. s. f., so kann man sämmtliche Proben [393] von ein und demselben Zeitpunkte an der Bestrahlung aussetzen und immer nach je 18′ eine nach der anderen bedecken. Da die erste Probe nur bis zur 18ten Minute, die letzte degegen bis zur 90sten bestrahlt wird, so bedarf man einer Lichtquelle, die 90′ lang constant bleibt. Insolirt man dagegen, von einem gleichen Zeitpunkte anfangend, die erste Probe 3, die zweite 6, die dritte 9, die vierte 12, die fünfte 15 Minuten, und verfährt man nach je 18′ wieder genau auf dieselbe Weise, so werden alle Proben nur einmal innerhalb je 18 Minuten gleichzeitig der Bestrahlung ausgesetzt. Man bewirkt daher auf diese Weise mit einer Lichtquelle, welche nur 18′ constant zu sein braucht, ganz dasselbe, was man mit einer 90′ constant bleibenden erreicht haben würde.

Bei den nachstehenden Versuchen wurden fünf zugeschmolzene Glasröhren mit Chlorwasser, welches 0,2641 $= S$ Proc. Chlor enthielt, nach dem oben angegebenen Systeme insolirt, so dass die Bestrahlung von 18′ aufwärts bis 90′ dauerte. Der geforderten Bedingung eines constanten Werthes von J war daher genügt, wenn man die Veränderlichkeit der Bestrahlung in je 18 Minuten als unmerklich annimmt, während die beiden ersten Versuchsreihen des Hrn. *Wittwer* eine solche Unveränderlichkeit für die Dauer von 70′ fordern.

Tabelle 15.

Dauer des Versuchs 1^h 30′. Reines Chlorwasser
$\alpha = 0{,}00059018$.

Dauer der Insolation.	Nicht insolirt.	18′ in Sonnenlicht	36′ in Sonnenlicht.	54′ in Sonnenlicht.	72′ in Sonnenlicht.	90′ in Sonnenlicht.
Gewicht d. Wassers	24,248	25,205	24,566	23,538	23,448	23,311
t	125,5	125,5	126,0	126,0	126,0	126,0
t_1	113,8	57,1	1,0	77,3	27,5	61,4
n	4	3	2	2	1	1
Chlor in 1000 Th.	2,641	2,090	1,685	1,224	0,693	0,457
Werth von J.	9	0,0130	0,0125	0,0142	0,0186	0,0195

[394] Aus der untersten Horizontalspalte der Tabelle, welche die aus den Versuchen berechneten Werthe von J enthält, ist ersichtlich, dass die Formel auf Werthe für die Lichtintensität führt, die nichts weniger als gleich sind, sondern von 0,013 bis 0,019 variiren.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Versuche zusammen, so glauben wir folgende Schlüsse daraus ziehen zu können:

1. Die bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers gebildeten Producte üben eine Rückwirkung auf die Grösse der ursprünglichen Verwandtschaft des Chlors aus.

2. Die wasserzersetzende Wirkung des Chlors ist aus diesem Grunde weder der Dauer, noch der Intensität der Bestrahlung, noch der Stärke des Chlorwassers proportional.

Da hier also die photochemische Wirkung des Lichtes von einer gleichzeitigen Veränderung der Verwandtschaft begleitet ist, die einem unbekannten Gesetze folgt, so würde es ein vollkommen fruchtloses Unternehmen sein, das Gesetz der chemischen Wirkung des Lichtes aus der Insolation des Chlorwassers ableiten zu wollen. Wir haben daher auch schon seit länger als einem Jahre jeden Versuch dieser Art aufgegeben und zu einer anderen Methode unsere Zuflucht genommen, durch die es uns gelungen ist, eine Reihe sehr einfacher Beziehungen festzustellen, welche das Licht in seiner chemischen Wirkung darbietet. Auf das einfache Gesetz, welches diese merkwürdigen Beziehungen beherrscht, werden wir in unserer nächsten, diesen Gegenstand betreffenden, Abhandlung näher eingehen.

Heidelberg, den 16ten August 1855.

Zweite Abhandlung.

Pogg. Ann. B. 100 S. 43—88.

Maassbestimmung der chemischen Wirkungen des Lichts*).

[43] *Draper* ist der Erste und, so viel uns bekannt ist, der Einzige gewesen, welcher nicht ohne Erfolg versucht hat, die chemischen Wirkungen des Lichts auf ein vergleichbares Maass zurückzuführen. Eine Beschreibung des von ihm zu diesem Zwecke angegebenen Instrumentes, welches er Tithonometer genannt hat, erschien im Jahre 1843 in dem *London, Edinb. and Dublin. Philos. Magazine, T. XXIII, p.* 401. Wenngleich das dort beschriebene Instrument nur auf die Dauer weniger Minuten unter sich vergleichbare Messungen zulässt, und hauptsächlich wohl aus diesem Grunde von den Physikern fast ganz unbeachtet geblieben ist, so gebührt doch Hrn. *Draper* das grosse Verdienst, auf directe Beobachtungen mit einem so unvollkommenen Instrumente gestützt, bereits einige der wichtigsten Beziehungen der chemischen Strahlen richtig erkannt zu haben. Er wandte zu seinen Versuchen über chlorhaltiger Salzsäure aufgefangenes elektrolytisch erzeugtes Wasserstoffgas an, zu welchem er so viel, durch Diffusion aus der chlorhaltigen Flüssigkeit abgeschiedenes, oder durch Elektrolyse entwickeltes Chlor hinzutreten liess, dass das Gemisch nahezu aus gleichen Volumen beider Gase bestand und bei der Insolation fast vollständig verschwand. Die an einer Scala abgelesene Volumenverminderung, welche ein solches Gemisch bei der Bestrahlung infolge der Bildung der Absorption von Salzsäure erlitt, zeigte sich innerhalb kurzer Zeitintervalle der Lichtstärke proportional und wurde als photochemisches Maass benutzt. Allein abgesehen davon, dass es bei diesem Verfahren an einem [44] sicheren

*) Gelesen vor der *Royal Society* am 20. November 1856.

Kennzeichen fehlt, um mit Genauigkeit den Punkt zu bestimmen, wo sich das zur Salzsäurebildung erforderliche Verhältniss zwischen den Gasen hergestellt hat, hängt die Brauchbarkeit des Chlorknallgases zu photochemischen Messungen noch von gewissen Bedingungen ab, welche bei dem von *Draper* benutzten Instrumente auch nicht einmal annähernd erfüllt werden.

Die erste und für die Vergleichbarkeit der Maassbestimmungen unerlässlichste dieser Bedingungen betrifft die völlig constante Zusammensetzung der Gasmischung. Wenn ein Gas I, dessen Absorptionscoëfficient α ist, mit einem Gase I_1, dessen Absorptionscoëfficienten wir mit α_1 bezeichnen wollen, in einem solchen Verhältniss gemischt ist, dass in der Volumeneinheit v Volumina von I_1 und v_1 Volumina von I_1 enthalten sind, und wenn dieses Gemenge durch eine Flüssigkeit strömt, so ändert sich seine Zusammensetzung nach einem complicirten Gesetz bis zu dem Augenblicke, wo die von der Flüssigkeit aufgenommenen Gase v und v_1 in dem Verhältniss von αv zu $\alpha_1 v_1$ zu einander stehen. Wird das Gasgemenge über der Flüssigkeit aufbewahrt, ehe sich das Verhältniss $\frac{\alpha v}{\alpha_1 v_1}$ darin hergestellt hat, so muss es durch Austausch seiner Gemengtheile eine stetige Veränderung der Zusammensetzung erleiden, die je nach dem Volumen der Flüssigkeit und des freien und absorbirten Gases eine wechselnde ist. Bei der erwähnten Methode, deren sich *Draper* zur Darstellung seines sensitiven Gasgemisches bedient, sind aber die Erfordernisse zur Herstellung des, ein solches statisches Gleichgewicht bedingenden Verhältnisses $\frac{\alpha v}{\alpha_1 v_1}$ nicht einmal annähernd erfüllt, so dass schon aus diesem Grunde auf eine Vergleichbarkeit der Tithonometerangaben nicht zu rechnen ist.

Eine andere Quelle noch viel grösserer Irrthümer liegt in den Druckveränderungen, welche die Flüssigkeit und das darüber befindliche Gasgemisch während der Dauer [45] der Beobachtungen erleidet. Das letztere muss den Druckänderungen entsprechend aus der Flüssigkeit entweichen und, da es *in* der Flüssigkeit anders zusammengesetzt ist als *über* derselben, nothwendiger Weise bewirken, dass sich das Verhältniss des Chlors zum Wasserstoff ändert, wodurch jede Uebereinstimmung in den Angaben des Instrumentes schon nach Verlauf weniger Minuten aufhört.

Da wir aus diesen Gründen auf die von *Draper* vorgeschla-

gene Beobachtungsmethode haben verzichten müssen, so bot sich uns zunächst die Aufgabe dar, ein anderes Verfahren zu suchen, bei dem jene Fehlerquellen ausgeschlossen sind. Zur Lösung dieser Aufgabe haben wir uns genöthigt gesehen, in einer zeitraubenden und an Schwierigkeiten überreichen Vorarbeit alle Umstände zu erforschen, welche auf die Verbindungsfähigkeit eines Gemenges von Chlor und Wasserstoff von Einfluss sein können. Dazu bedurften wir als sensitiven Mittels eines chemisch reinen Gemisches von Chlor und Wasserstoff, dessen Gemengtheile auf das schärfste dem Volumenverhältniss von 1 : 1 entsprechend gemengt sind. Die Herstellung eines solchen Gemisches musste daher unsere Aufmerksamkeit zuerst in Anspruch nehmen. Unter den Wegen, welche in dieser Beziehung sich darboten, schien die Elektrolyse wässriger Salzsäure am wenigsten Hoffnung auf Erfolg zu bieten, da *Draper* in seiner Abhandlung ausdrücklich hervorhebt, dass diese Säure, wie lange man auch den Strom auf sie einwirken lasse, niemals ein Gemisch von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff liefere. Eine Reihe sorgfältiger Versuche hat uns indessen die unzweifelhafte Gewissheit verschafft, dass die Behauptung *Draper*'s auf einem Irrthume beruht, indem das elektrolytische Chlorknallgas nicht nur ganz genau aus gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor besteht, sondern auch von Sauerstoff und allen Chloroxydationsstufen, welche bei der Elektrolyse durch secundäre Action hätten entstehen und dasselbe verunreinigen können, gänzlich frei ist.

Da die Ausführbarkeit genauer photochemischer Messungen [46] allein auf dieser Thatsache beruht, so halten wir eine nähere Mittheilung der von uns angestellten darauf bezüglichen Versuche für unerlässlich.

Lässt man den Strom von drei bis vier gewöhnlichen Kohlenzinkelementen aus Kohlenpolen durch Salzsäure von ungefähr 1,148 spec. Gewichte treten, so wird zuerst fast alles an der Anode entwickelte Chlor von der Flüssigkeit verschluckt. Mit der immer intensiver werdenden Färbung der Flüssigkeit sieht man die Chlorentwickelung fortwährend sich steigern, bis je nach der Stärke des Gasstromes und der Menge der angewandten Salzsäure mehr oder weniger rasch ein Zeitpunkt erreicht wird, wo ein statisches Gleichgewicht zwischen den absorbirten und frei in der Flüssigkeit aufsteigenden Gasen eingetreten ist. Von diesem Zeitpunkt an bleibt die Zusammensetzung des freien und absorbirten Gases constant, so lange die Temperatur und der

Druck nicht wechselt oder der Salzsäuregehalt der elektrolysirten Flüssigkeit noch nicht zu sehr erschöpft ist. Während die Zusammensetzung des absorbirten Gasgemisches für jede Temperatur eine andere ist, bleibt die Zusammensetzung des freien Gases für jede Temperatur dieselbe, vorausgesetzt, dass der Zustand des statischen Gleichgewichts bestehen bleibt und nicht durch Veränderungen des Druckes und der Temperatur während der Dauer der Durchströmung gestört wird. Nach dem Eintritte des Gleichgewichts enthält das freie Gas stets ein Volumen Clor und ein Volumen Wasserstoff. Diese wichtige, völlig in Uebereinstimmung mit den Absorptionsgesetzen stehende Thatsache ergiebt sich aus folgenden Analysen, zu denen elektrolytisches Chlorknallgas verwandt wurde, das bei verschiedenen Stromstärken mit Kohlenpolen und Platinpolen von wechselnder Grösse entwickelt war. Um das zur Analyse bestimmte Gasgemenge genau abzumessen, liessen wir es im getrockneten Zustande durch die mit engen Zu- und Ableitungsröhren versehenen Glasgefässe Fig. 1 so lange streichen, bis

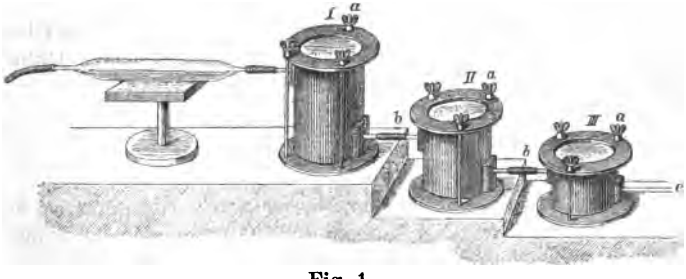

Fig. 1.

alle atmosphärische Luft verdrängt war. Diese Glasgefässe, von denen wir im Verlaufe dieser Untersuchungen [**47**] noch häufig Gebrauch gemacht haben, bestehen aus einem dickwandigen, aussen geschwärzten Glascylinder, dessen offene Enden durch zwei sorgfältig aufgeschliffene Glasplatten geschlossen werden können und der seitlich mit zwei eingeschliffenen Glasröhren versehen ist. Um die Glasplatten chlordicht aufzukitten, legt man zu einem dünnen Faden ausgerolltes weisses Wachs auf die abgeschliffenen Ränder des Cylinders und presst die Platten mittels der Schrauben *aaa* gegen dieselben. Nach Beobachtung des Barometerstandes und der während des Durchleitens constant erhaltenen Temperatur wurden die Kautschukverbin-

dungen des mit Gas gefüllten Gefässes durch geeignete Klemmschrauben verschlossen, und eine derselben unmittelbar darauf wieder unter Jodkaliumlösung geöffnet, wobei die Lösung sogleich in das Gefäss emporstieg und sich eine dem Chlorinhalte desselben äquivalente Jodmenge ausschied. Durch iodometrische Titrirung dieses ausgeschiedenen Jods erhielten wir das zu bestimmende Chlorvolumen. Dieses Volumen vom Gesammtvolumen des im Glasgefässe enthaltenen Gasgemenges abgezogen, gab das gesuchte Volumen des Wasserstoffs.

Nennt man a die Jodmenge in Grammen, welche in einem Bürettengrade enthalten ist, n die Zahl der Maassflaschen voll schwefliger Säure, welche zur völligen Entfärbung der jodhaltigen Flüssigkeit nöthig sind, t die Zahl der Bürettengrade, welche eine Maassflasche schwefliger Säure zu ihrer Zerstörung bedarf und t_1 die Zahl der Bürettengrade, welche der mit n Cylindern schwefliger Säure entfärbten Jodlösung bis zum Erscheinen der blauen Färbung hinzugesetzt werden müssen, und bezeichnet man mit $Cl = 221{,}87$ das Atomgewicht des Chlors, mit $J = 794{,}37$ das Atomgewicht des Jods und mit $s = 2{,}45307$ das specifische Gewicht des Chlorgases, so ist das in dem Glasgefässe enthaltene in Kubikcentimetern ausgedrückte Chlorvolumen bei 0° und 0,76 Barometerstand

$$(1) \quad c = \frac{773}{s} \cdot \frac{Cl}{J} \cdot a(nt - t_1).$$

[48] Betrug bei dem Verschliessen des Glasgefässes der Barometerstand P, die Temperatur T, und der in Cubikcentimetern ausgedrückte Rauminhalt des Glasgefässes C, so ergiebt sich das gesammte zur Titrirung verwandte, auf 0° C. und $0^m{,}76$ reducirte Gasvolumen ebenfalls in Cubikcentimetern zu

$$(2) \quad c_1 = \frac{PC}{(1 + 0{,}00366\,T) \times 0{,}76}.$$

Zieht man von diesem c_1 das durch Titrirung gefundene Chlorvolum c ab, so erhält man das Volumen des dem Chlorgase beigemengten Wasserstoffes. Die Resultate der auf diese Art ausgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuchsreihe I.

	Capacität C des Gefässes.	Temp. T.	Barometerstand P.	n	t	t'	α	c_1	Gefundenes Chlor c.	Berechnetes Chlor $\frac{1}{2}c_1$.
Versuch I.	34,81	11,3	0,7364	2	66,1	57,7	0,0024430	32,385	16,02	16,19
Versuch II.	34,81	11,6	0,7415	2	67,0	58,3	0,0024430	32,580	16,27	16,29
Versuch III.	190,24	11,5	0,7518	6	79,6	66,6	0,0024869	180,590	89,96	90,28
Versuch IV.	61,01	12,9	0,7393	2	71,9	15,2	0,0024869	56,672	28,15	28,34
Versuch V.	64,27	12,9	0,7393	2	77,4	19,5	0,0024869	59,700	29,61	29,85
Versuch VI.	51,60	12,9	0,7393	2	76,7	45,7	0,0024869	47,931	23,57	23,96

[49] Aus den zwei letzten Verticalcolumnen sieht man, dass das elektrolytische Chlorknallgas stets gleiche Volumina seiner Gemengtheile enthält und dass die bei den Versuchen sich ergebenden kleinen Abweichungen von dieser Gleichheit die Grösse derjenigen Beobachtungsfehler nicht überschreiten, welche selbst bei den schärfsten und sichersten analytischen Methoden unvermeidlich sind.

Dass das untersuchte Gas kein freies Sauerstoffgas enthielt, ergiebt sich bei näherer Betrachtung leicht. Hätte neben der Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure noch eine Wasserzersetzung stattgefunden, bei welcher auf 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff frei wird, so würde der Wasserstoff weder zum Chlor noch zur Summe von Chlor und Sauerstoff in dem einfachen Volumenverhältniss von 1 : 1 haben stehen können, und zwar um so weniger, als sich frei abgeschiedener Sauerstoff der Titrirung entzieht. Dass aber auch kein durch secundäre Action an Chlor gebundener Sauerstoff, also keine gasförmige Oxydationsstufe des Chlors, in dem Gase enthalten ist, lässt sich durch folgende Betrachtung erweisen:

Auf 2 Vol. durch Elektrolyse aus Salzsäure abgeschiedenen Wasserstoff werden 2 Vol. Chlor frei.

Auf eben so viel durch Elektrolyse abgeschiedenen Wasserstoff wird 1 Vol. Sauerstoff entwickelt.

Mit 2 Vol. Chlor verbunden, giebt dieser Sauerstoff 2 Vol. unterchlorige Säure.

Nehmen wir daher den Fall an, dass unterchlorige Säure gebildet sei; so müsste nach eingetretenem

Gleichgewicht zwischen der elektrolysirten Flüssigkeit und dem aus ihr entweichenden Gase das entwickelte Gas in 6 Vol. und 4 Vol. H und 2 Vol. $Cl\,O$ bestehen. Diese 2 Vol. $Cl\,O$ machen aber aus Jodkaliumlösung genau so viel Jod frei wie 4 Vol. Chlor. Die Titrirung hätte daher auf 6 Vol. des Gasgemisches *vier* statt *drei* Volumina Chlor geben müssen. Also hätte jedenfalls auch bei Gegenwart von geringerer Menge chloriger Säure etwas mehr Chlor gefunden werden müssen, als gleichen Volumen entspricht, [**50**] während der Versuch gerade das Gegentheil ergeben hat. Durch eine Betrachtung ganz ähnlicher Art lässt sich beweisen, dass eben so wenig irgend eine der übrigen gasförmigen Sauerstoffverbindungen des Chlors dem untersuchten Gase beigemengt gewesen sein kann.

Nachdem wir uns durch diese Versuche über die vollkommene Reinheit des elektrolytischen Chlorknallgases Gewissheit verschafft, blieb noch die nicht minder wichtige Frage zu entscheiden, ob bei den in der Atmosphäre herrschenden Temperaturen auch im Dunkeln eine Verbindung von Chlor mit Wasserstoff erfolgen kann, oder ob dazu die Mitwirkung des Lichts als nothwendige Bedingung erforderlich ist. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die eben mitgetheilten nach Formel (1) berechneten Versuche wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass die in den Cylindern enthaltenen Chlorknallgasgemische nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Verweilen im Dunkeln titrirt wurden. Wir erhielten:

Versuchsreihe II.

No. des Versuchs.	Capacität des Gefässes C.	Temp. C. T.	Barometer P.	n	t	t_1	α	Gefundenes Chlor c.	Berechnetes Chlor $\frac{1}{2}c_1$.	
1	190,24 ccm	11°,1	0,7265	5	92,0	59,9	0,0024869	87,57	87,38	21 Stunden im Dunkeln
2	113,03 »	11 ,1	0,7265	3	89,9	34,4	0,0024869	51,50	51,91	
3	73,42 »	11 ,1	0,7265	2	89,8	26,0	0,0024869	33,62	33,72	
4	51,60 »	12 ,9	0,7393	2	76,7	45,7	0,0024864	23,57	23,96	
5	61,01 »	12 ,9	0,7393	2	71,9	15,2	0,0024864	28.14	28,34	2 St. im Dunkeln

[51] Die Versuche zeigen, dass die 2 bis 21 Stunden im Dunkeln aufbewahrten Mischungen nur ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Procent ihres Chlorgehalts verloren. Die Werthe in der letzten und vorletzten Verticalcolumne der Tabelle können daher keinen Zweifel darüber lassen, dass das elektrolytische Chlorknallgas bei Ausschluss des Lichts unverändert bleibt und dass, wenn selbst die gefundenen kleinen Unterschiede nicht auf Beobachtungsfehlern allein beruhen sollten, der Einfluss derselben auf die photochemischen Messungen so verschwindend klein ist, dass er ohne Nachtheil vernachlässigt werden kann.

Nachdem wir uns durch diese Versuche überzeugt, dass die Elektrolyse der Salzsäure ein einfaches und sicheres Mittel darbietet, um ein im Dunkeln unveränderliches, blos im Lichte sensitives Chlorgemisch von vollkommen constanter Zusammensetzung mit Leichtigkeit zu erhalten, kam es nur noch darauf an, die verschiedenen Einflüsse, welche die Wirkungen des Lichts auf dieses Gemisch modificiren können, zum Gegenstande einer sorgfältigen Untersuchung zu machen, um diese Einflüsse bei den Maassbestimmungen durch geeignete Mittel ganz zu beseitigen oder mit in Rechnung ziehen zu können. Wir glauben indessen unsere Leser mit der Aufzählung der vielen Präliminarversuche verschonen zu können, die uns endlich zum Ziele geführt, aber zugleich auch unsere Geduld über ein halbes Jahr lang auf die härteste Probe gestellt haben, und gehen sogleich zur Betrachtung des Instrumentes über, mit Hülfe dessen wir zuletzt dahin gelangt sind, alle störenden Einflüsse von unseren Messungen auszuschliessen und die chemischen Wirkungen des Lichts nicht nur auf vergleichbares, sondern auch, wie wir in einer späteren Abhandlung zeigen werden, auf absolutes Maass zurückzuführen.

Die Einrichtung des Instruments ist folgende.

Das vor der Lampe geblasene Gefäss *a* Fig. 2 (s. nächste Seite), welches zur Elektrolyse der Salzsäure dient, enthält zwei Elektroden, welche vermittelst der durch das Glas geschmolzenen Platindrähte *b b* mit den Polen einer drei- bis vierpaarigen [52] Kohlenzinkkette *C* verbunden sind. Zwischen diesem Gefäss *a* und der Säule *C* ist der Gyrotrop *D* eingeschaltet, der dazu dient, jederzeit einen grossen Leitungswiderstand in den Schliessungsbogen einschalten zu können, was am einfachsten in der Weise geschieht, dass man durch Umlegung der Wippe die kleine, nur äusserst schwach angesäuertes Wasser enthaltende Zersetzungszelle *d* einschaltet. Durch Ein- und Aus-

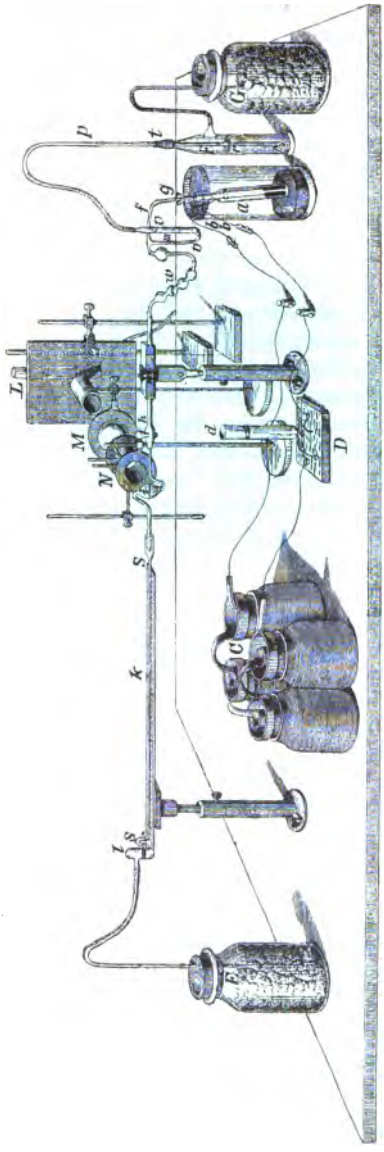

Fig. 2.

schalten dieser Zelle hat man es ganz in seiner Gewalt, die Gasentwickelung in dem Gefäss *a* zu jeder Zeit auf ein Maximum oder Minimum zu bringen. Das durch den Strom entwickelte Chlorknallgas gelangt durch eine wohl eingeschliffene, ausserdem noch vermittelst einer Wasserschicht in dem Gefässchen *g* von dem Luftzutritt abgesperrte Röhre *f* zu dem kleinen etwas Wasser enthaltenden Waschapparat *w*, um von da die mit dem Glashahn *h* versehene Röhre zu durchströmen. Zwischen die Mündung dieser Röhre und das horizontal liegende Scalenrohr *k* ist das Insolationsgefäss *i*, welches ungefähr 2 bis 3 ccm Wasser enthält und, so weit das Wasser reicht, von aussen geschwärzt ist, mit luftdicht eingeschliffenem Verschluss eingeschaltet, so dass das Gas bei geöffnetem Hahn *h* das Wasser des Insolationsgefässes *i*, dann die Röhre der Scale *k* und endlich das Sperrwasser der Scale im kleinen Gefässe *l*

durchströmt, von wo es durch ein vulkanisirtes Kautschukrohr in das mit Holzkohle und zwischengestreutem Kalihydrat gefüllte Condensationsgefäss *E* geleitet wird.

Lässt man das Gas durch den Apparat strömen, so werden die in *a*, *w*, *i* und *l* befindlichen Flüssigkeiten nach und nach gesättigt. Die Zusammensetzung des freien Gases wird dadurch Anfangs bedeutend verändert, aber in dem Maasse immer weniger, als die Absorption sich dem statischen Gleichgewichte mehr und mehr nähert. Ist dieses Gleichgewicht endlich erreicht, so bleibt die Zusammensetzung des freien Gases constant und entspricht genau einer Mischung von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff.

[53] Das Gas befindet sich in den verschiedenen Theilen des Apparates unter einem verschiedenen Drucke; an den Kohlenpolen trägt es den Druck der Flüssigkeitssäulen in *a*, *w*, *i* und *l*; bei *f* den Druck der Flüssigkeitssäulen in *w*, *i*, *l*; bei *h* den Druck der Flüssigkeitssäulen in *i* und *l*, und im Insolationsgefässe und der Scalenröhre endlich nur den Druck der Flüssigkeitssäule in *l*. Jede Aenderung des Druckes in diesen verschiedenen Theilen des Apparates würde eine Aenderung in der Zusammensetzung des freien Gases zur Folge haben und zur Wiederherstellung des Sättigungspunktes ein längeres Durchleiten nöthig machen. Daher muss der Druck nicht nur während der Beobachtungen, wie es die Einrichtung des Apparates mit sich bringt, sondern auch in den Zeiten, welche zwischen einzelnen Versuchsreihen verfliessen, constant erhalten werden. Um dies zu bewerkstelligen, verfährt man auf folgende Weise: Sobald das zu den Beobachtungen bestimmte Gasvolumen durch den Glashahn *h* abgesperrt ist, wodurch sich der Druck in keinem Theile des Instruments ändert, schwächt man durch Umlegen der Wippe des Gyrotropen den Strom so viel, dass in der Zersetzungszelle *a* nur eine ganz schwache Gasentwickelung stattfindet. Um dem entwickelten Gase, welches nicht mehr durch den Hahn *h* entweichen kann, und dazu bestimmt ist, die Flüssigkeiten in *w* und *a* vollkommen unter denselben Verhältnissen zu erhalten, unter denen sie sich bei dem anfänglichen Durchleiten des Gases befanden, einen Ausweg zu verschaffen, ist bei *m* ein kleines mit Wasser gefülltes Manometerrohr angeschmolzen, durch welches das Gas austritt und durch die unter Wasser mündende Röhre *p* in die Flasche *F* gelangt. Diese Flasche *F*, aus der das Gas in den Condensationsapparat *G* durch eine Kautschukröhre abgeleitet wird, dient als Druck-

regulator. Um das im Insolationsgefässe befindliche Gas vor jeder Volumenveränderung durch äussere Erwärmung zu bewahren, die von der Lichtquelle oder dem Körper des Beobachters ausgehen kann, bedienten wir uns verschiedener Vorrichtungen, auf die wir bei den zur Prüfung [54] des Apparates angestellten Versuchen ausführlicher zurückkommen werden. In der Zeichnung der Fig. 2 ist der Deutlichkeit wegen nur ein Theil dieser Vorrichtungen angegeben, nämlich der Schirm *L*, die Convexlinse *M* und der mit Wasser gefüllte durch Spiegelplatten geschlossene Cylinder *N*. Ausserdem wurde noch bei allen Beobachtungen der doppelte Metallschirm Fig. 3, von dem wir weiter unten noch zu reden haben, eingeschaltet.

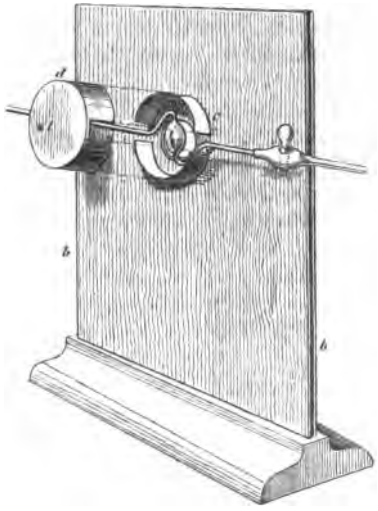

Fig. 3.

Die Füllung des Apparates geschieht auf folgende Weise: Das mit Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht gefüllte Entwickelungsgefäss *a* wird mit seinem Halse auf das eingeschliffene Ende der Röhre *f* gesteckt, nachdem zuvor das Waschgefäss *w*, das Insolationsgefäss *i* und das Absperrungsgefäss *l* mit der nöthigen Menge Wasser versehen worden sind. Das Gefäss *a* taucht mit seinem unteren Theile in Quecksilber, welches als Feder wirkt und dasselbe gegen das Röhrenende *f* andrückt; an seinem oberen Ende ist das Gefäss *a* mit Wasser umgeben, um einer Erhitzung der eingeschmolzenen Platindrähte bei dem Hindurchleiten des Stromes vorzubeugen. Man leitet nun mittelst der Gyrotropenwippe den ungeschwächten Strom von 3 bis 4 Zinkelementen durch die Salzsäure. Es entwickelt sich sogleich ein rascher Gasstrom, der je nach der Einsenkung der im Druckregulator befindlichen Röhre *p* zwei Wege gehen kann. Taucht die Röhre *p* so tief unter Wasser, dass die Summe der Drucksäulen *r r* und *v v* grösser ist wie die Summe der Drucksäulen in *w*, *i* und *l*, so

nimmt das Gas bei geöffnetem Hahn *h* den Weg *fwhikl* in das Condensationsgefäss *E*. Zieht man dagegen die Glasröhre *p*, welche durch eine luftdicht schliessende Kautschukröhre *t* im Halse des Regulators *F* verschiebbar ist, so weit empor, dass die Summe der Wasserhöhe *rr* und *vv* kleiner ist als die Summe der Wassersäulen in *w*, *i* und *l*, so nimmt der Gasstrom den Weg *fmvvrr* in das Condensationsgefäss *G*. Man giebt nun der Röhre *p* des Druckregulators *F* eine solche Stellung, dass die kleinste Verschiebung nach oben oder unten hinreicht, um den Gasstrom den einen oder den [55] anderen Weg gehen zu lassen. Um bei der Füllung mit dem elektrolytischen Chlorknallgas alle Luft aus dem Apparate zu entfernen und das statische Gleichgewicht zwischen dem absorbirten und freien Gase herzustellen, lässt man anfangs den Gasstrom abwechselnd beide Wege gehen.

Will man den auf diese Art von Luft befreiten, mit Chlorknallgas gefüllten Apparat zu Beobachtungen benutzen, so wird der Hahn *h* geschlossen und die Verminderung des abgesperrten Gasvolumens während der Bestrahlung des Insolationsgefässes *i* an dem Stande der Flüssigkeit in der horizontal liegenden kalibrirten Scalenröhre *ss* gemessen.

Da man, wie wir weiter unten sehen werden, um das in den verschiedenen Apparattheilen enthaltene, kaum 6 bis 8 Gramm betragende Wasser vollkommen zu sättigen, nicht weniger als 6 bis 10 Litres elektrolytisches Chlorknallgas zu entwickeln hat, so werden die Platindrähte der Kohlenpole im Entwickelungsgefässe *a* so schnell vom Chlor zerstört, dass dieser Theil des Apparates schon nach zwei- bis dreitägigem Gebrauche erneuert werden muss. Die dadurch in den Versuchen unaufhörlich herbeigeführten Unterbrechungen sind um so lästiger und zeitraubender, als zur ursprünglichen Sättigung der Sperrflüssigkeiten ein 3 bis 6 Tage langes Hindurchleiten des elektrolytischen Gases erforderlich ist. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns endlich gelungen, diesem Uebelstande durch Kohlenpole von folgender Einrichtung abzuhelfen:

Man schneidet aus dem Kohlencylinder eines längere Zeit im Gebrauch gewesenen Kohlenzinkelements kleine Kohlenstäbe oder Platten, die man anhaltend mit Königswasser auskocht und nach Entfernung der Säure so lange in einem Strome Chlorgas auf das heftigste glüht, bis keine Sublimation von Chloreisen und anderen Chlorverbindungen mehr bemerkbar ist. Mit diesen Kohlenplatten verbindet man die Zuleitungsdrähte von

Platin auf die Art, dass man mit einer Nähnadel Löcher in die Kohlen bohrt und darin den, der besseren Härtung wegen durch Hämmern zugespitzten, mit einer Flachzange gefassten [56] Platindraht durch starkes Einzwängen befestigt. Ueber die Drähte steckt man einen aus einer Glasröhre vor der Lampe ausgezogenen hohlen Glasfaden, den man zunächst an der Stelle, wo er den aus der Kohle hervortretenden Draht umgiebt, vor der Lampe erweicht und mittelst einer Pincette zu einem Glasknopf verdickt, der die Kohlenoberfläche um den Platindraht herum bedeckt. Zieht man den um den Draht liegenden Glasfaden langsam von unten bis zu seinem oberen offenen Ende hin durch die Flamme, so schmilzt er ohne Unterbrechung um das Platin an und bildet einen emailleartigen Ueberzug, durch welchen jede Einwirkung des Chlors abgehalten wird. Fig. 4 giebt die Abbildung eines solchen Pols. Um auch von den in der Kohle steckenden Spitzen der Drähte den Chlorzutritt abzuhalten, genügt es, den oberen Theil der Kohlen zu erhitzen und mit etwas Wachs zu imprägniren. Gebraucht man die Vorsicht, die Drähte, wie es *a* Fig. 2 zeigt, hoch oben im Halse von *a* so einzuschmelzen, dass die Salzsäure des Entwickelungsgefässes das obere nicht emaillirte Ende desselben niemals berührt, so hat man bei längerem anhaltenden Gebrauch des Instrumentes eine Zerstörung der Elektroden nicht zu befürchten. Eine andere sehr zu beachtende Vorsichtsmaassregel, deren wir an dieser Stelle Erwähnung thun müssen, besteht darin, dass man die Kohlenpole niemals mit dem freien Gase des Entwickelungsgefässes in Berührung kommen lässt. Die auf die oben angegebene Weise präparirte Kohle verhält sich nämlich gegen Chlorknallgas wie Platinschwamm gegen Sauerstoffknallgas. Wir haben im Verlaufe unserer Untersuchungen Fälle beobachtet, wo sich die katalytische Wirkung der Kohle auf die Chlormischung bis zur Entflammung derselben steigerte und der Apparat durch eine heftige Explosion zertrümmert wurde.

Fig. 4.

Die Beobachtungen an der Scale können ohne allen Nachtheil bei dem schwachen Lichte einer möglichst entfernt stehenden Kerzen- oder Lampenflamme ausgeführt werden.

[57] Folgende Bedingungen, die stets in ihrer Gesammtheit erfüllt sein müssen, um vergleichbare photochemische Maass-

bestimmungen mit Chlorknallgas zu erhalten, finden sich in dem beschriebenen Messinstrumente vereinigt:

1. Das zur Bestrahlung dienende Gas besteht genau aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff.
2. Es ist frei von jeder fremden Beimischung.
3. Es kommt in keinem Theile des Apparates mit Kautschukverbindungen oder anderen Körpern in Berührung, die seine Zusammensetzung ändern könnten.
4. Da der Querschnitt des zur Aufnahme der Sperrflüssigkeit dienenden Gefässes *l* Fig. 2 gegen den Querschnitt des Beobachtungsrohrs *s s* sehr gross ist, so findet während der ganzen Dauer der Beobachtungen keine merkliche Druckveränderung statt.
5. Das statische Gleichgewicht zwischen dem absorbirten und nicht absorbirten Gase lässt sich vollkommen herstellen.
6. Die Wasserschicht im Gefässe *i* ändert ihre Lage gegen das insolirte Gas nicht, so dass die Absorption der bei der Bestrahlung gebildeten Salzsäure stets unter denselben Verhältnissen vor sich geht.
7. Da das Gefäss, soweit der von Wasser erfüllte Raum reicht, von aussen geschwärzt ist, so kommt das zur Salzsäureabsorption dienende Wasser nicht mit Licht in Berührung, durch welches Salzsäure darin entstehen und das statische Gleichgewicht zwischen absorbirtem und freiem Gase gestört werden würde.
8. Die Masse des Gases, welches während der Dauer der Beobachtungen aus dem Scalenrohre *s s* in das Insolationsgefäss *i* ohne vorherige Bestrahlung eintritt, ist gegen die in *i* enthaltene Gasmasse verschwindend klein. Bei den meisten unserer Versuche betrug sie für einen Scalentheil nur $\frac{2}{10000}$ der ganzen insolirten Masse.
9. Der Einfluss der strahlenden Wärme ist vollkommen beseitigt.

[58] Nachdem wir die Einrichtung unseres Messinstruments erörtert, können wir uns zu den Versuchen wenden, welche wir zur Prüfung desselben angestellt haben.

Die erste Einwirkung des Lichtes auf elektrolytisches Chlorknallgas ist von einer Erscheinung höchst eigenthümlicher Art begleitet, welche wir in einem besonderen Abschnitte unserer Arbeit unter dem Namen der photochemischen Induction noch ausführlicher zu betrachten haben werden. Die chemische Wirkung tritt nämlich bei vollkommen constant erhaltener

Lichtstärke im Momente der ersten Bestrahlung nicht sogleich in ihrer vollen Stärke ein, sondern ist anfangs verschwindend oder nahe verschwindend klein, steigert sich dann allmählich und erreicht erst nach einer namhaften Zeit ein Maximum, auf dem sie sich constant erhält. Der folgende Versuch zeigt dies Anwachsen der ursprünglichen Wirkung:

Versuchsreihe III.

Zeit in Minuten	Corr. Ablesung	Wirkung je 1 Minute
0	100,0	
1	100,5	0,5
2	102,1	1,6
3	102,6	0,5
4	103,2	0,6
5	105,3	2,1
6	119,9	14,6
7	139,1	29,2
8	170,2	31,1
9	200,6	30,4

In der ersten Minute war mithin die Wirkung nur 0,5, nach 8 Minuten, von wo an sie constant blieb, betrug sie 31,1.

Dieselbe Steigerung in der Verbindungsfähigkeit von Chlor und Wasserstoff wiederholt sich, wenn auf eine schwächere Bestrahlung plötzlich eine stärkere folgt.

In diesem Verhalten des Lichtes ist der Weg vorgezeichnet, der bei Maassbestimmungen chemisch wirkender Strahlen einzuhalten ist. Man benutzt die Messungen niemals [59] eher, als bis die Differenzen der einzelnen aufeinander folgenden Ablesungen constant geworden sind. Um nach der Constanz der Differenzen die Zuverlässigkeit der Versuche beurtheilen zu können und sich von den kleinen Schwankungen im Gange des Instrumentes soviel als möglich unabhängig zu machen, reicht es fast immer hin, jede Minute eine Ablesung zu vollführen und aus 9 bis 12 solcher Ablesungen das Mittel zu nehmen.

Auf diese Weise erhält man z. B. aus den nachstehenden Ablesungen folgende Mittelwerthe.

Versuchsreihe IV.

Zeit.	Corr. Ablesung.	Lichtwirkung in 1 Minute.	Mittelwerth aus 3 Beobacht.
0	102,1		
1	104,2	2,1	
2	107,3	3,1	
3	113,5	6,2	
4	125,0	11,5	
5	135,4	10,4	
6	145,9	10,5	
7	159,3	13,4	
8	172,5	13,2	13,23
9	185,6	13,1	
10	198,8	13,2	
11	211,9	13,1	13,50
12	226,1	14,2	
13	237,2	11,1	
14	251,4	14,2	13,35
15	266,1	14,7	

Das Mittel aus den gefundenen drei Mittelwerthen ist 13,36 mit folgenden Abweichungen:

Gefunden.	Mittel.	Abweichung v. Mittel.
13,23	13,36	+ 0,13
13,50	13,36	− 0,14
13,35	13,36	+ 0,01

[60] Man sieht aus diesen Zahlen, dass sich durch eine solche Combination mehrerer Beobachtungen die kleinen Beobachtungsfehler, welche zum grossen Theil von capillaren Widerständen der Flüssigkeit im Beobachtungsrohre herrühren, in befriedigender Weise ausgleichen lassen.

Um die Grenze der Genauigkeit feststellen zu können, bis zu welcher die Angaben unseres Instrumentes reichen, schien es uns vor Allem wichtig, durch eine Reihe vorläufiger Versuche zu ermitteln, innerhalb welcher Periode der elektrolytischen Zersetzung die wässrige Salzsäure noch ein Gas von gleichbleibender Empfindlichkeit liefern kann, und welche Umstände auf die Herstellung des statischen Gleichgewichts zwischen den freien und absorbirten Gasen in den Flüssigkeiten des Instrumentes von Einfluss sind.

Wir bedurften zu diesen Versuchen einer auf längere Zeit constant bleibenden Lichtquelle, die wir uns bei diesen ersten Messungen durch eine Leuchtgasflamme, deren Dimensionen genau gleich erhalten wurden, verschafft haben. Zur Erzeugung dieser Flamme wurde ein *Scott*'scher Brenner benutzt, dessen gläserner Schornstein mit einer aufgeätzten Millimetertheilung versehen war, an der die Flamme zur Vermeidung der Parallaxe mit einem Kathetometerfernrohr auf gleicher Höhe eingestellt erhalten wurde.

Die Menge der chemischen Strahlen, welche eine Flamme ausgiebt, hängt von ihrer Lichtstärke und von ihren Dimensionen ab. Von dem Einflusse der Flammendimensionen haben wir uns dadurch unabhängig gemacht, dass wir den grössten Theil des Lichts durch einen Schirm abblendeten und nur einen Ausschnitt des am hellsten leuchtenden Flammenmantels als Lichtquelle benutzten. Um auch die Lichtstärke so viel als möglich constant zu erhalten, haben wir für den bei unseren Versuchen benutzten *Scott*'schen Brenner diejenige Höhe der Flamme ausgemittelt, bei welcher die grössten Unterschiede in den Flammendimensionen den kleinsten Unterschieden in der Lichtstärke der chemischen Strahlen entsprechen. Bei den folgenden, zu diesem [**61**] Zwecke angestellten Versuchen wurde die Lichtintensität eines und desselben Ausschnittes aus dem leuchtendsten Theile des Kegels bei verschiedenen Flammenhöhen mit unserem Instrumente gemessen.

Die erste Horizontalspalte der folgenden Tabelle giebt die Höhe der Flamme, an der Millimetertheilung des gläsernen Lampenschornsteins gemessen; die folgenden Horizontalcolumnen enthalten die diesen Flammenhöhen entsprechenden chemischen Wirkungen, welche von einem gleich grossen Ausschnitt des leuchtendsten Flammenmantels ausgehen.

Versuchsreihe V.

Flammenhöhe	82mm	95mm	110mm	133mm
Beobachtete Intensität der chemischen Strahlen	21,0	18,77	15,84	9,0
	22,0	19,17	17,51	9,0
	19,0	17,61	16,59	9,0
	21,0	19,23	17,20	9,0
Mittlere Intensität	20,75	18,69	16,78	9,0

Daraus erhält man folgende Zunahme der chemischen Wirkungen in den folgenden Flammenhöhen:

Flammenhöhe.	Intensität d. chem. Strahl.	Differenz d. Höhen.	Diff. d. Lichtstärke d. chem. Strahlen.
130mm	9,00		
110	16,78	20,0mm	7,78
95	18,69	15,0	1,91
82	20,75	13,0	2,06

Man sieht daher, dass bei einer Flammenhöhe von 95mm bis 110mm Aenderungen in der Höhe des Flammenkörpers die kleinsten Aenderungen in der Intensität der chemischen Strahlen entsprechen. Aus diesem Grunde haben wir bei allen Versuchen, zu denen wir uns des *Scott*'schen Brenners bedienten, stets eine Flamme von ungefähr 100mm Höhe angewandt. Da wir im Stande waren, eine solche Flamme bis auf 6 Millimeter genau eingestellt zu erhalten, und den vorstehenden Versuchen zufolge einer Differenz von 15 Millimeter [62] eine Aenderung von ungefähr $\frac{1}{10}$ der chemischen Lichtintensität, so würden wir uns nur um etwa 4 Proc. der Lichtintensität haben irren können, wenn man annimmt, dass nicht noch eine ins Gewicht fallende Fehlerquelle durch Schwankungen in der Zusammensetzung des Leuchtgases vorhanden war. Dass aber diese Schwankungen bei einem gleichmässig geregelten Fabrikbetriebe, wie er in dem Heidelberger Gaswerke während unserer Versuche stattfand, keine erheblichen Ungleichheiten in der Lichtstärke des von uns benutzten Leuchtgases herbeiführte, ergiebt sich aus der grossen Uebereinstimmung zwischen den von uns zu verschiedenen Zeiten mit diesem Gase ausgeführten photochemischen Maassbestimmungen, die wir später im Verlaufe dieser Arbeit noch weiter mitzutheilen Gelegenheit haben werden.

Es war nun zunächst zu ermitteln, welchen Einfluss die Stärke der zur Elektrolyse benutzten Salzsäure sowie des zur Zersetzung angewandten Stromes auf die photochemische Beschaffenheit des Chlorknallgases ausübt und welche Zeit des Durchleitens zur Austreibung der Luft und zur Herstellung des statischen Gleichgewichts zwischen dem freien und absorbirten Gase erforderlich ist.

Um zur Beantwortung dieser Fragen einen Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir mehrere Tage lang Chlorknallgas durch unser Instrument geleitet und den Gang desselben zwischendurch beobachtet. Wir erhielten dabei folgende Resultate, die sich bei jeder neuen Füllung des Apparates in ähnlicher Weise wiederholt haben.

[63] Versuchsreihe VI.

Beobachtungen 1.				Beobachtungen 2.	
Dauer der Durchleitung.	Wirkung für 1′ aus je 12 Beobacht. abgeleitet.	Dauer der Durchleitung.	Wirkung für 1′ aus je 12 Beobacht. abgeleitet.	Dauer der Durchleitung.	Wirkung für 1′ aus je 12 Beobacht. abgeleitet.
1. Tag.		4. Tag.		1. Tag.	
1h 9′	0,00	30′	9,65	1h 5′	0,00
15	2,49	1h 1	18,39	1h 35	0,00
15	3,06	15	23,06	33	2,08
3. Tag.		5	22,26	5	2,08
18′	5,57	27	23,22	2. Tag.	
16	5,21	10	25,63	30′	5,93
25	5,36	1h 8	19,66	20	6,41
39	5,01	15	17,28	15	7,40
31	4,86	1h 8	14,60	1h 0	8,43
39	5,14	5. Tag.		10	8,39
1h 19	3,32	15′	26,49	35	6,60
19	2,47	2	25,32	3. Tag.	
29	2,12	2	27,19	5′	9,90
20	2,43	2	26,95	10	10,10
		2	26,08	30	11,52
		2	25,87	15	12,83
		2	27,43	20	12,92
				15	13,64
				10	13,60

Aus diesen Versuchen, bei welchen wir, wie in der Folge immer, HCl von 1,148 spec. Gewicht angewandt haben, ergiebt sich Folgendes:

Nach der ersten Stunde des Durchleitens war die Wirkung 0, bis zur zweiten Stunde steigerte sie sich bei den erst am dritten Tage fortgesetzten Versuchen auf 5,57, erhielt sich während der nächsten $2\frac{1}{2}$ stündigen Durchleitung in unveränderter Stärke, und nahm dann bei dem weiteren Durchleiten wieder bis ungefähr 2,43 ab.

Durch Wägung und Analyse der im Entwickelungsgefässe vorhandenen Salzsäure vor und nach dem Durchleiten ergab sich, dass durch das nur 1,82 Cubikcent. Wasser enthaltende, ungefähr 7 Cubikcent. grosse Bestrahlungsgefäss 3755 Cubikcent. Chlorknallgas geströmt waren, und [64] dass der Chlorwasser-

stoffgehalt der Zersetzungsflüssigkeit sich von 30 Proc. auf 20,5 Proc. verringert hatte.

Diese Versuche wurden, nachdem die Salzsäure in der Zersetzungszelle durch neue von 1,148 spec. Gewicht ersetzt war, am vierten Tage fortgesetzt. Schon nach halbstündigem Durchleiten stieg die Wirkung auf 9,65, nach weiterem viertelstündigen Durchleiten auf 23,06, auf welcher Höhe sie sich während der folgenden Stunden des Durchleitens constant hielt. Bei weiterem Durchleiten nahm sie wieder bis auf 14,6 ab.

Die Menge des Gases, welche das Insolationsgefäss durchströmt hatte, betrug 25,44 Cubikcent. Der Salzsäuregehalt der Zersetzungsflüssigkeit war während der Dauer des Versuchs von 30 Proc. auf 21,4 Proc. herabgesunken.

Bei der Fortsetzung der Versuche am fünften Tage wurde die Salzsäure abermals erneuert. Schon nach viertelstündigem Durchleiten trat das Maximum von 26,39 ein, und erhielt sich mehrere Tage bei neuem Durchleiten und bei den folgenden Erneuerungen der Salzsäure auf derselben Höhe, wobei immer nur ein kurzes Durchleiten nöthig war, um dasselbe Maximum von 26,49 wieder zu erreichen. Die Beobachtungen 2 geben ein ganz ähnliches Resultat.

Aus diesen Versuchen und einer grossen Zahl weiterer Beobachtungen, die wir beim Gebrauche unseres Instruments zu machen Gelegenheit gehabt haben, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Wenn der Procentgehalt an Salzsäure in der Zersetzungsflüssigkeit von 30 Proc. auf ungefähr 23 Proc. herabgesunken ist, wird das elektrolytische Chlorknallgas zu vergleichbaren Beobachtungen unbrauchbar.

2. Um die *ersten constanten Wirkungen* zu erhalten, müssen durch ein kleines nur 1,8 g Wasser enthaltendes Insolationsgefäss von etwa 7 Cubikcent. Inhalt mindestens 2000 Cubikcent. Gas geleitet worden sein.

3. Die Wirkungen steigern sich bei fernerem Durchleiten endlich bis zu einem *constant bleibenden Maximum*, das bei den folgenden Durchleitungen nicht mehr überschritten [65] wird und das bei unserem Apparate erst erreicht wurde, nachdem durch denselben mehr als 6000 Cubikcent. Chlorknallgas geströmt waren.

4. Wenn das Gas nicht zwischendurch längere Zeit mit den Flüssigkeiten des Apparates in Berührung gelassen wird, so muss das Durchleiten mindestens doppelt so lange, als bei den

mitgetheilten Versuchen, fortgesetzt werden, um das Maximum der Wirkung und mit diesem einen constanten vergleichbaren Gang des Instruments herbeizuführen.

Aus diesem Verhalten des Chlorknallgases lässt sich schon ermessen, wie langwierig und zeitraubend die für photochemische Messungen nöthigen Vorbereitungen sind. Alle unsere Bemühungen, schneller den Zeitpunkt herbeizuführen, bei welchem die Angaben des Instruments constant und auf die Dauer vergleichbar werden, sind ohne Erfolg gewesen. Noch als am meisten praktisch hat sich uns nach mehrjährigen Erfahrungen folgende Füllungsmethode des Apparates bewährt: Man beginnt die Operation am Morgen und leitet durch das mit ungefähr 55 Cubikcent. Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht gefüllte Entwickelungsgefäss *a* Fig. 2 drei bis vier Stunden lang einen Strom von solcher Stärke, dass in der Secunde ungefähr zwei Gasblasen durch den Waschapparat und das Insolationsgefäss streichen. Nachmittags wird die Säure, welche ungefähr um 7 Proc. ihres Volumens verbraucht sein kann, erneuert und dieselbe Operation, jedoch mit dem Unterschiede wiederholt, dass man, wie bei allen späteren Durchleitungen, das in der ersten Stunde entwickelte Gas nicht durch das Insolationsgefäss, sondern den seitlichen Weg *mvvp* in das Condensationsgefäss *G* strömen lässt, um die bei dem Einfüllen der Salzsäure in den Apparat eingedrungene Luft zuvor zu entfernen. Man überlässt während der Nacht den sorgfältig vor jedem Lichtzutritt geschützten Apparat bei geschlossenem Hahn sich selbst und wiederholt dieselben Operationen jeden folgenden Tag, indem man von Zeit zu Zeit die Lichtstärke einer, auf ein und dieselbe Höhe eingestellten [66] Gasflamme bestimmt. Sobald ein constant bleibender Maximumwerth für diese Lichtstärke der Flamme sich zeigt, was je nach Umständen erst nach dem langen Zeitraume von 3 bis 6 Tagen, ja bisweilen erst nach 8 bis 9 Tagen, zu geschehen pflegt, ist der Apparat für den Zeitraum mehrerer Monate zu vergleichbaren Beobachtungen brauchbar, und es bedarf jedesmal nur noch einer kurzen Vorbereitung, um ihn für die Zeit eines ganzen Tages zu vergleichbaren Maassbestimmungen herzurichten. Zu diesem Zweck genügt es, das Entwickelungsgefäss mit frischer Salzsäure zu füllen und das Gas, nachdem es eine Stunde lang bei verschlossenem Glashahn entwickelt ist, nur $\frac{1}{4}$ bis 1 Stunde durch das Insolationsgefäss zu leiten. Sobald man den Glashahn geschlossen, um die Beobachtungen zu beginnen, wird die Wippe des Gyrotropen

umgelegt, damit die Salzsäure fortwährend durch einen schwachen Strom zersetzt wird. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so wird das statische Gleichgewicht der in der Salzsäure diffundirten Gase sehr bald dadurch gestört, dass an den Kohlenpolen eine Contactsverbindung des freien Wasserstoffs mit dem freien Chlor erfolgt. Vor Allem muss das Wasser in den Waschkugeln und im Insolationsgefäss auf das sorgfältigste vor jedem Luftzutritt geschützt werden. Entfernt man das letztere nur wenige Augenblicke aus dem Apparat, so sieht man sich von Neuem zu der lästigen Arbeit verurtheilt, 3 bis 6 Tage lang Gas durch den Apparat streichen zu lassen. Schätzt man die Grösse der Luftverunreinigung, durch welche die Angaben des Instruments auf diese Weise schon bis zur völligen Unbrauchbarkeit getrübt werden, so gelangt man zu dem merkwürdigen Resultat, dass ein solcher Luftgehalt nicht ein Billiontel der ganzen Gasmasse ausmachen kann. Wir werden später Gelegenheit haben, noch ausführlicher auf die Ursachen dieser sonderbaren Erscheinung zurückzukommen; doch mag es schon an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass die Entzündlichkeit des auf das Maximum der Empfindlichkeit gebrachten Gases in der auffallendsten [67] Weise gesteigert ist. Eine dünne damit gefüllte Glaskugel von der Grösse eines Taubeneies explodirt fast momentan, wenn man sie bei dichtbewölktem Himmel einem geöffneten Fenster nähert. Wir haben sogar Theile des Instruments bei dem Auseinandernehmen in abendlichem Lichte explodiren sehen, während die Sonne bereits unter den Horizont gesunken war.

Nachdem wir im Vorhergehenden die Bedingungen erörtert und festgestellt haben, welche in Beziehung auf das Chlorgemisch und die Sperrflüssigkeiten des Apparates erfüllt sein müssen, um vergleichbare Maassbestimmungen zu erhalten, können wir uns zur Betrachtung der Einflüsse wenden, welche die von der Lichtquelle ausgehende strahlende Wärme und die während der Bestrahlung des Chlorknallgases erzeugte Verbrennungswärme auf den Gang des Instruments ausüben. Bei einem der zu unseren Versuchen benutzten Bestrahlungsgefässe verhielt sich der Rauminhalt eines Scalentheils zu dem gesammten von Chlorknallgas erfüllten Raume wie 1 : 7430. Wenn man daher das Bestrahlungsgefäss nur von 0° C. auf 0°,0366 C. erhitzt hätte, so würde sich dadurch das Gas um *einen* Scalentheil vergrössert haben. Unser Instrument ist daher nicht blos ein Photometer, sondern zugleich auch ein sehr empfindliches

Luftthermometer. Daraus erwächst die Nothwendigkeit, jede Erwärmung fern zu halten und die Beobachtungen an einem Orte anzustellen, wo die Temperaturschwankungen nicht so gross sind, dass sie zu merklichen Beobachtungsfehlern Veranlassung geben können. Wir haben die Erfüllung dieser letzteren Bedingung dadurch erreicht, dass wir unsere Versuche in einem Zimmer anstellten, dessen Mauerwände den Sonnenstrahlen zu keiner Tageszeit ausgesetzt waren und dessen einziges Fenster von aussen mit Brettern zugeschlagen war.

Um andererseits den bei weitem mehr noch zu fürchtenden Einfluss der von der benutzten Lichtquelle ausgehenden strahlenden Wärme zu beseitigen, haben wir, wie schon oben erwähnt, zwischen das Insolationsgefäss *i* Fig. 2 [68] und die Lichtquelle noch einen mit Spiegelplatten geschlossenen und mit Wasser gefüllten 80 bis 90 mm langen Glascylinder *N* eingeschaltet, den das Licht durchstrahlen muss, ehe es das Insolationsgefäss trifft. Zwischen diesem Wassercylinder und dem Insolationsgefäss *i* ist noch ein blanker doppelter Metallschirm *b b* Fig. 3 angebracht, dessen Apertur mit zwei klaren farblosen Glimmerplättchen gedeckt und mit einer inwendig geschwärzten Kapsel *c* umgeben ist, die zur Aufnahme des Insolationsgefässes *i* dient, und durch den ebenfalls inwendig geschwärzten Deckel *d*, dessen seitliche Schlitze *o* den Schlitzen der Kapsel *c* entsprechen, verschlossen werden kann. Die Schlitze verstopft man zur Vermeidung von Temperaturschwankungen, die durch Luftströmungen bedingt werden könnten, mit schwarzer Schafwolle. Da es von Wichtigkeit ist, die Lichtquelle während der Scalenablesung beobachten zu können, so befindet sich in dem Deckel der Kapsel eine kleine strohhalmweite Oeffnung *l*, durch welche die Flamme sichtbar ist. Der störende Einfluss der strahlenden Wärme wird durch diese Vorrichtung vollkommen beseitigt. Denn füllt man das Bestrahlungsgefäss mit einem für das Licht unempfindlichen Gase an, so behauptet der Wasserfaden der Scale unveränderlich seinen Stand, mag das Gas den Strahlen einer als Lichtquelle dienenden Flamme ausgesetzt werden oder nicht

Nachdem wir uns diesen Versuchen zufolge überzeugt halten konnten, alle *fremden* störenden Einflüsse bei den Beobachtungen ausgeschlossen zu haben, blieben uns noch die Fehlerquellen zu ermitteln, welche aus den Vorgängen bei der photochemischen Action selbst entspringen können. Es bietet sich in dieser Beziehung eine Erscheinung dar, die eine ganz besondere Beach-

tung verdient. Verdunkelt man nämlich, sobald der Gang des Instruments ein normaler geworden ist, plötzlich das Insolationsgefäss, so hört die Wirkung nicht augenblicklich auf, sondern das in dem Momente der Verdunkelung t_0 abgelesene Gasvolumen s_0 sinkt noch nach Ablauf der Zeiten $t_1\ t_2 \cdot \cdot t_n$ auf $s_1\ s_2 \cdot \cdot s_n$ [69] herab, so dass man für die aufeinander folgenden Zeitintervalle $t_1 - t_0$, $t_2 - t_1$ noch eine Volumenabnahme $s_0 - s_1$, $s_1 - s_2 \cdot \cdot$ erhält. Die Zeit, in welcher das Instrument nach der Verdunkelung zum Stillstand kommt, ist indessen, wie die folgenden bei 20°,9 C. und 0m,7497 Barom. angestellten Versuche zeigen, eine nur sehr kurze.

Versuchsreihe VII.

Versuch I.

	Zeit in Sec. t	Scalenablesung*). s	$t_1 - t_0$	$s_0 - s_1$
Bestrahlt	0″	241,0		
	60	253,5	60″	12,5
	120	265,5	60	12,0
Verdunkelt	180	278,0	60	12,5
	190	279,5	10	1,5
	200	279,7	10	0,2
	210	279,8	10	0,1
	220	279,8	10	0,0
	230	279,8	10	0,0
	240	279,8	10	0,0

Versuch II.

	Zeit in Sec. t	Scalenablesung. s	$t_1 - t_0$	$s_0 - s_1$
Bestrahlt	0	293,5		
	60	307,5	60	14,0
Verdunkelt	120	321,5	60	14,0
	130	323,0	10	1,5
	140	323,3	10	0,3
	150	323,4	10	0,1
	160	323,4	10	0,0
	170	323,4	10	0,0

*) Die Ablesungen geschahen an einer willkürlichen Scale des calibrirten Instruments. Dies ist der Grund, warum die zunehmenden Zahlen Argumente für die abnehmenden Gasvolumina sind.

[70] Versuch III.

	Zeit in Sec. t	Scalenablesung. s	$t_1 - t_0$	$s_0 - s_1$
Bestrahlt	0	339,5		
	30	322,0	30	17,5
Verdunkelt	60	306,0	30	16,0
	90	301,0	30	5,0
	120	300,0	30	1,0
	150	300,0	30	0,0

Nach Versuch 1 zieht sich das Gasvolumen in den ersten 10″ nach der Verdunkelung um 1,5 Vol., in den folgenden 10″ um 0,2 Vol. und in den darauf folgenden 10″ um 0,1 und dann später nicht mehr bemerkbar zusammen.

Nach Versuch 2 beträgt die Zusammenziehung in den ersten 10″ nach der Verdunkelung 1,5, nach den folgenden 10″ 0,3, und endlich in den folgenden 10″ 0,1 Vol., worauf ein stationärer Zustand eintritt.

Nach Versuch 3 nimmt das Vol. nach den ersten 30″ der Verdunkelung um 5,0, nach den darauf folgenden 30″ um 1,0 Vol. ab, worauf es constant bleibt.

Diese mit der Lichtstärke wachsenden Nachwirkungen können von mehreren Ursachen herrühren:

Einmal findet bei der langsamen Verbrennung des Chlors und Wasserstoffs im Bestrahlungsgefässe eine Wärmeentwickelung statt, welche das Gas bis zu derjenigen Temperatur W_0 erhitzt, bei welcher die durch Strahlung und Mittheilung verloren gehende Wärmemenge der durch Verbrennung zugeführten gleich geworden ist. Das Gas im Bestrahlungsgefäss ist daher stets über die Temperatur des umgebenden Mediums W_n um $W_0 - W_n$ erhitzt. Hört die Bestrahlung und mit ihr die Wärmezufuhr auf, so muss sich das Gas von W_0 auf W_n abkühlen, und die dieser Abkühlung entsprechende Zusammenziehung ist es zunächst, aus welcher sich ein Theil jener Nachwirkung erklärt.

Die zweite Ursache liegt in der Absorption der bei der langsamen Verbrennung des Chlorknallgases gebildeten Salzsäure. Zur Verschluckung derselben durch das Wasser [71] des Bestrahlungsgefässes wird eine gewisse Zeit erfordert. Mit der Zunahme des zu absorbirenden Gases nimmt auch die Absorption zu, und es ist daher einleuchtend, dass sich hier ebenfalls wie bei der Wärme von dem Augenblicke an, wo die Salzsäurezufuhr

der Salzsäureabsorption gleich geworden ist, ein constant bleibender Salzsäuregehalt in dem Gasgemische herstellen muss. Hört mit der Verdunkelung die Salzsäurezufuhr auf, so wird der constante Salzsäuregehalt ohne Ersatz absorbirt und dadurch ebenfalls eine Volumenverminderung bewirkt.

Endlich ist es noch denkbar, dass die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases mit der Verdunkelung nicht plötzlich aufhört, sondern dass das Gasgemisch durch Insolation in einen Zustand erhöhter Verwandtschaft übergeht, der noch eine kurze Zeit lang nach dem Aufhören der Bestrahlung fortdauert.

Da der Gang unseres Instrumentes durch diese Einflüsse möglicherweise nicht unwesentlich gestört werden konnte, so haben wir es für unerlässlich gehalten, das Gewicht der dadurch herbeigeführten Fehler durch eine besondere Untersuchung zu ermitteln, wobei sich uns folgende drei Fragen zur Beantwortung darboten:

1. Welchen Einfluss übt die durch langsame Verbrennung des Chlorknallgases im Bestrahlungsgefässe erzeugte Wärme auf den Gang des Instrumentes aus?
2. Inwieweit kann die bei der Bestrahlung gebildete, noch nicht vom Wasser verschluckte Salzsäure eine Störung herbeiführen?
3. Ist die Anwesenheit des Lichts für die Verbindung des Chlorknallgases nothwendig oder dauert diese Verbindung noch einen kurzen Zeitraum über die Dauer der Bestrahlung hinaus fort?

Um diese Fragen zu beantworten, sind wir von folgenden Betrachtungen ausgegangen: Setzt man Chlorknallgas der Bestrahlung aus, so steigt anfangs die Temperatur desselben und wird dann von dem Augenblicke an stationär, wo das Gas so viel Wärme von dem bei der Insolation [72] langsam verbrennenden Chlor empfängt, als durch Strahlung und Mittheilung nach aussen verloren geht. Die Wärmemenge, welche durch diese Chlorverbrennung dem Gasgemisch in der Zeiteinheit zugeführt wird, lässt sich unmittelbar aus den Versuchen finden. Kennt man aber die in der Zeiteinheit dem Gemisch zugeführte Wärmemenge, so braucht man nur noch die in derselben Zeiteinheit durch Strahlung und Mittheilung verloren gehende Wärme zu berechnen, um eine Gleichung zu erhalten, in welcher der Temperaturüberschuss des Chlorknallgases über die Temperatur des umgebenden Mediums $W_0 - W_n$ durch bekannte Grössen ausgedrückt ist. Nennt man das bei der Bestrahlung

unmittelbar vor der Verdunkelung in der Zeiteinheit verbrannte Gasvolumen in Cubikcentimetern bei W_0 Grad und P Druck gemessen $\mathfrak{V}$, das spec. Gewicht des Chlors s_1, so beträgt das in der Zeiteinheit der Bestrahlung mit Wasserstoff verbundene in Grammen ausgedrückte Gewicht Chlor A

$$\frac{s_1}{773} \cdot \frac{P}{0{,}76\,(1 + 0{,}00366\,W_0)} \cdot \frac{\mathfrak{V}}{2} = A.$$

Nennt man ferner die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von 1 g Chlor mit Wasserstoff frei wird, gemessen durch die Temperaturerhöhung von 1 g Wasser, C, so ist die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge, welche von der in der Zeiteinheit verbrennenden Chlormenge erzeugt wird, AC.

Die in derselben Zeiteinheit abgeflossene Wärmemenge lässt sich aber auch leicht berechnen, wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeit des Gases im Bestrahlungsgefässe für 1° C., die wir mit a bezeichnen wollen, kennt. Um diesen Werth von a zu bestimmen, haben wir unser Bestrahlungsgefäss durch ein anderes von gleichen Dimensionen ersetzt, durch dessen mit elektrolytischem Knallgas gefüllten Raum ein feiner in das Glas eingeschmolzener Platindraht geführt war. Wurde ein schwacher Strom durch diesen Draht geleitet, während das Chlorknallgas vor dem Einflusse des Lichts geschützt war, so trat augenblicklich [73] eine Volumvergrösserung durch Erwärmung ein, auf die bei Unterbrechung des Stromes sogleich eine der eintretenden Abkühlung entsprechende Volumenverminderung folgte. Beide konnten an der Scale des Instruments gemessen werden. Da das Gewicht des gläsernen Bestrahlungsgefässes fast 1000 mal grösser war als das Gewicht des darin enthaltenen Gases, so durfte die Erhitzung des Bestrahlungsgefässes selbst, dessen Masse zunächst das Medium bildete, in welchem die Abkühlung vor sich ging, als verschwindend klein betrachtet werden.

Mit dieser Vorrichtung wurden die Beobachtungen zur Bestimmung von a auf folgende Weise ausgeführt:

Zuerst wurde der Stand w_n des constant gewordenen Instruments notirt, das Gas mittels des durch den Strom erwärmten Platindrahts bis auf den Stand w_0 ausgedehnt, der Strom plötzlich unterbrochen und diejenige Zeit mittelst eines halbe Secunden schlagenden Pendels gemessen, welche verfloss, bis das Volumen von w_0 auf w_1 vermindert war. Da es sich bei dieser Art der Beobachtung nur um die Messung einer Zeit handelte, die verfloss, während der Index ein bestimmtes Scalenintervall

durchlief, so liess sich trotz der Schnelligkeit der Abkühlung noch eine hinlänglich genaue Beobachtung ausführen. Die Beobachtungen gaben:

Versuchsreihe VIII.

	Vers. 1.	Vers. 2.	Vers. 3.	Vers. 4.	Vers. 5.
w_0	320	355	427	420	427
w_1	310	340	420	410	420
w_n	300	330	410	400	410
Zeit $t_0 - t_1$ für $w_0 - w_1$	1″,1	0″,9	1″,1	1″,2	1″,1

Die in den ersten drei Horizontalspalten enthaltenen Scalenablesungen können als relative an einer willkürlichen Scale gemessene Temperaturangaben betrachtet werden.

[74] Der Temperaturüberschuss des Gases über die Temperatur des umgehenden Mediums betrug daher zu den Zeiten

$$t_0, t, \cdots w_0 - w_n = u_0, \quad w_1 - w_n = u_1.$$

Nennt man nun a die Abkühlungsgeschwindigkeit für die thermometrische Einheit der Temperaturdifferenz, so ist

$$\frac{du}{dt} = -au.$$

Das Integral dieser Differentialgleichung ist log. nat. $u = -at$ + Const. Nach der Definition von $u_0\ u_1\ t_0\ t_1$ ist also log. nat. $u_0 = -at_0$ + Const. und log. nat. $u_1 = = at_1$ + Const., woraus sich ergiebt

$$a = \frac{\text{log. nat. } u_0 - \text{log. nat. } u_1}{t_1 - t_0}.$$

Die nach dieser Formel aus den Beobachtungen berechneten Werthe von a sind:

	a.	Abw. v. Mittel.
Versuch 1	0,630	— 0,047
Versuch 2	0,567	— 0,116
Versuch 3	0,806	+ 0,129
Versuch 4	0,578	— 0,099
Versuch 5	0,806	+ 0,129
	0,677.	

Die Abweichungen der Versuche untereinander sind zwar bedeutend, allein für die Rechnung, in welche der Werth a eingeht, sind sie unerheblich, da eine Differenz von 0,11 im Werthe von a für die zu berechnende Temperatur einem Unterschiede von nur einigen Hunderteln eines Centesimalgrades entspricht.

Ist die Temperaturdifferenz zwischen dem Gase im Bestrahlungsgefäss und dem äusseren Medium im Momente der Verdunkelung in Centesimalgraden gemessen $W_0 - W_n$, so ist die Abkühlungsgeschwindigkeit unmittelbar nach der Verdunkelung $a(W_0 - W_n)$. Nennt man ferner das in Cubikcentimetern im Momente der Verdunkelung gemessene [75] Chlorknallgasvolumen V_0, dessen spec. Gewicht s, dessen Druck P, dessen Temperatur W_0, dessen spec. Wärme bei constantem Druck mit der des Wassers verglichen c, das Gewicht des Platindrahts im Bestrahlungsgefässe p, dessen spec. Wärme c_1, so ergiebt sich, wenn man als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge annimmt, welche 1 Cubikcentimeter Wasser auf 1° C. erhitzt, der bei der Abkühlung in der Zeiteinheit stattgehabte Temperaturverlust in Wärmeeinheiten ausgedrückt

$$\left\{\frac{P}{0{,}76\,(1 + 0{,}00366\,W_0)} \cdot \frac{sc}{773} \cdot V_0 + c_1 p\right\} a(W_0 - W_n).$$

Da die durch Verbrennung zugeführte der durch Strahlung und Mittheilung abgeführten Wärmemenge gleich sein muss, so ist

$$\frac{s_1}{773} \frac{P}{0{,}76\,(1 + 0{,}00366\,W_0)} \frac{\mathfrak{B}\,C}{2} = \left\{\frac{sc}{773} \frac{P}{0{,}76\,(1 + 0{,}00366\,W_0)} V_0 + c_1 p\right\} a(W_0 - W_n).$$

Man kann, ohne die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler zu überschreiten, statt $(1 + 0{,}00366\,W_0)$ auch $(1 + 0{,}00366\,W_n)$ setzen, da sich W_0 von W_n nur um einige Hundertel Grad C. unterscheidet, und erhält dann, wenn man A für

$$\frac{s_1 P C}{2 \cdot 773 \cdot 0{,}76(1+0{,}00366\,W_n)} \text{ und } B \text{ für } \frac{sc\,P}{773 \cdot 0{,}76(1+0{,}00366\,W_n)}$$

substituirt, $A\mathfrak{B} = (BV_0 + c_1 p)\, a(W_0 - W_n)$ und daraus

$$W_0 - W_n = \frac{A\mathfrak{B}}{a(BV_0 + c_1 p)}.$$

Um die S. 45, Versuchsreihe VII, mitgetheilten Versuche zur Berechnung von $W_0 - W_n$ benutzen zu können, sind die den abgelesenen Scalentheilen entsprechenden Gasvolumina des Insolationsgefässes auf Cubikcentimeter reducirt und in folgender Tabelle zusammengestellt:

[76] **Versuchsreihe IX.**

Versuch I.

	Zeit.	Volumen i. Cubikc.	Volumenabnahme in 1 Sec.
Bestrahlt	0′ 0″	4,20926	
	1 0	4,19983	0,000157
	2 0	4,19078	0,000151
Verdunkelt	3 0	4,18136	0,000157
	3 10	4,18023	0,000113
	3 20	4,18008	0,000015
	3 30	4,18000	0,000008
	3 40	4,18000	0,000000
	3 50	4,18000	0,000000

Versuch II.

	Zeit.	Volumen i. Cubikc.	Volumenabnahme in 1 Sec.
Bestrahlt	0′ 0″	4,20255	
	1 0	4,19199	0,000176
Verdunkelt	2 0	4,18143	0,000176
	2 10	4,18030	0,000113
	2 20	4,18008	0,000022
	2 30	4,18000	0,000008
	2 40	4,18000	0,000000
	2 50	4,18000	0,000000

Versuch III.

	Zeit.	Volumen i. Cubikc.	Volumenabnahme in 1 Sec.
Bestrahlt	0′ 0″	4,20929	
	0 30	4,19660	0,000423
Verdunkelt	1	4,18453	0,000402
	1 30	4,18075	0,000126
	2	4,18000	0,000025
	2 30	4,18000	0,000000

Die zur Berechnung dieser Versuche erforderlichen Constanten sind: [77]

s_1	$= 2{,}4531$	a	$= 0{,}677$
s	$= 1{,}2612$	C	$= 669{,}9$
c_1	$= 0{,}0324$	P	$= 0{,}7497$
c	$= 0{,}2114$	W_n	$= 20°{,}9$ C.
p	$= 0{,}0120$		

Mit Hülfe derselben ergaben sich für die in der ersten und zweiten Horizontalspalte der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Grössen V_0 und $\mathfrak{V}$ die in der dritten und vierten Horizontalspalte befindlichen Werthe von A und B, und in der fünften endlich die berechneten Werthe von $W_0 - W_n$.

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
V_0	4,18136	4,18146	4,1845
$\mathfrak{V}$	0,000157	0,000155	0,0004128
A	0,96859	0,96859	0,96859
B	0,0003144	0,0003144	0,0003144
$W_0 - W_n$	0°,13	0°,13	0°,35.

Diese Resultate zeigen, dass, wenn die photochemische Verbrennung des Chlorknallgases sich von 12 bis 14 Scalentheilen in der Minute auf 32 bis 35 steigert, die constante Temperatur des insolirten Gases nur um 0°,2 C. wächst.

Da nun, wie unsere späteren Beobachtungen zeigen, Temperaturunterschiede von mehreren Graden keinen merklichen Einfluss auf die Verbindungsfähigkeit des Chlorgases ausüben, so kann man die erste der oben aufgeworfenen Fragen dahin beantworten, dass

1. die infolge der photochemischen Verbrennung im Bestrahlungsgefäss erzeugte Wärme auf die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases und mithin auch auf den vergleichbaren Gang unseres Instruments keinen bemerkbaren Einfluss ausübt, und dass
2. in den ersten Paar Secunden nach dem plötzlichen Uebergange aus einer Lichtstärke in eine andere Störungen im Gange des Instruments eintreten müssen, welche sich jedoch nur auf die Dauer der wenigen Secunden beschränken, die zur Herstellung einer constanten [78] Temperatur im Bestrahlungsgefässe erforderlich sind.

Nachdem wir aus der Verbrennungswärme und der Abkühlungsgeschwindigkeit die constante Temperatur berechnet

haben, welche das Chlorgemisch während verschieden starker Bestrahlungen annimmt, lassen sich nun auch die beiden andern im Eingange dieser Betrachtungen aufgeworfenen Fragen leicht beantworten:

Wir kennen jetzt die Temperatur $W_0 - W_n$, um welche das Gasgemisch während der Bestrahlung über die Temperatur des umgebenden Mediums erhitzt ist. Damit ist zugleich die Volumenverminderung Δ gegeben, welche das Gas erleidet, wenn es sich bei der plötzlichen Verdunkelung von W_0 auf W_n abkühlt.

Ist die direct beobachtete Volumenabnahme Δ_1 dieser berechneten Δ gleich, so muss die Zusammenziehung des Gasgemisches bei der Verdunkelung der Temperaturerniedrigung allein zugeschrieben werden; ist dagegen $\Delta_1 > \Delta$, so ergiebt sich ausser der durch Abkühlung bewirkten Zusammenziehung Δ noch eine andere $\Delta_1 - \Delta$, welche in der Absorption der gebildeten Salzsäure oder in der photochemischen Nachwirkung ihren Grund hat.

Aus der folgenden Zusammenstellung, welche die berechnete und die bei den obigen drei Versuchen beobachtete Volumenabnahme in Procenten des Gesammtvolumens enthält, sieht man, dass es sich nur um die erste Alternative handelt, da die Werthe $\Delta_1 - \Delta$ fast 0 sind und sogar negativ ausfallen.

	Δ_1	Δ	$\Delta_1 - \Delta$
Versuch 1.	0,033	0,042	— 0,009
Versuch 2.	0,034	0,042	— 0,008
Versuch 3.	0,108	0,119	— 0,010

Man kann daraus schliessen:

1. dass der Salzsäuregehalt des Gases während der Bestrahlung fast so schnell absorbirt wird als er entsteht, und dass daher das bestrahlte Gas nur verschwindend [79] kleine Menegen davon unabsorbirt enthalten kann, sowie ferner
2. dass die chemische Wirkung mit der Verdunkelung augenblicklich aufhört und eine nachweisbare photochemische Nachwirkung nicht stattfindet.

Obwohl die Anwendung eines *Scott*'schen Brenners zur Erzeugung einer Flamme von constanter Lichtstärke sich für unsere bisherigen und für viele andere photochemische Maassbestimmungen als ausreichend bewährte, so schien es uns doch zur schärferen Lösung einzelner Aufgaben von besonderer

Wichtigkeit, eine Lichtquelle von noch grösserer Unveränderlichkeit benutzen zu können. Wir haben daher die Bedingungen noch weiter vorfolgt, unter denen Leuchtgasflammen die grösste Unveränderlichkeit zeigen. Flammen, die aus einem gewöhnlichen einfachen Brenner unter einem Drucke von einigen Linien Wasserhöhe erhalten werden, flattern und schwanken viel zu sehr, um zu genauen Lichtmessungen dienen zu können. Schon bessere Resultate erhält man, wenn sich der Brenner auf einem kleinen Windkasten befindet, der als Compensator für die kleinen Schwankungen des Gaszuflusses dient. Vollkommen fest und constant aber sind die Dimensionen der Flammen erst dann, wenn die seitlichen Zuströmungen der atmosphärischen Luft in den Flammenkörper so viel als möglich gemässigt werden. Dies ist am einfachsten dadurch zu erreichen, dass man das Gas unter einem Drucke ausströmen lässt, der nicht mehr als 1 bis 0,5 mm Wasserhöhe beträgt, und dass man die in der Luft frei brennende Flamme mit einem Kasten umgiebt, durch welchen sie vor den Einflüssen eines unregelmässigen Luftzuges geschützt bleibt. Alle diese Bedingungen finden sich in dem Beleuchtungsapparate Fig. 5 vereinigt. AA_1 ist ein inwendig geschwärzter Kasten, dessen Boden zur Herstellung des freien Luftzutritts siebartig durchlöchert ist, und dessen vordere Wand A_1 aus einem Schieber besteht, in dessen Mittelpunkt ein durch zwei parallele Spiegelplatten geschlossenes, mit Wasser gefülltes Gefäss a eingesetzt ist. Dasselbe dient zur [80] besseren Abhaltung der von der Flamme l ausgehenden strahlenden Wärme. Das Leuchtgas, welches diese Flamme speist, wird durch das zur Gasleitung dienende Glasrohr b in den kleinen Windkasten c

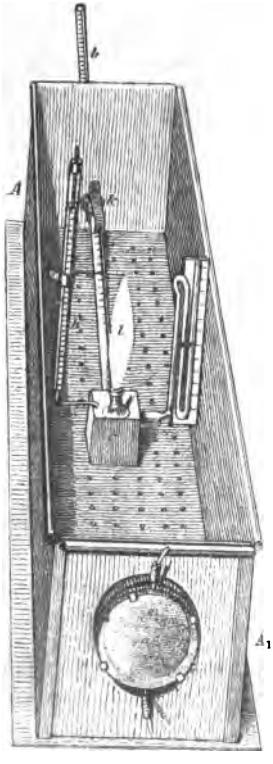

Fig. 5.

geführt und strömt aus dem auf den Windkasten aufgesetzten Platinbrenner unter einem Drucke von ungefähr 0,5 bis 1 mm Wasserhöhe aus, die sich an dem kleinen Manometer *g* beobachten lässt. *h* ist eine als Maassstab dienende, unbeweglich an dem Windkasten *c* befestigte, mit Millimetertheilung versehene Glasröhre, an der eine leicht verschiebbare mit horizontal auslaufender Platinspitze versehene Hülse sich befindet. Sie dient dazu, die Längendimensionen der Flamme zu messen und ihre Spitze auf eine bestimmte Höhe einzustellen. Mittelst eines Quetschhahns, der vor dem Zuleitungsrohr *b* eingeschaltet ist, lässt sich diese Einstellung sehr leicht und auf das Schärfste bewerkstelligen. Um die Flamme *l* in eine beliebige, genau gemessene Entfernung vom Insolationsgefäss einstellen zu können, ist die mit einer das Gas zuführenden Kautschukröhre verbundene Glasröhre *b*, welche auf ihrer ganzen Länge eine eingeätzte Millimetertheilung trägt, in einer Hülse *k* verschiebbar. Hat man die Entfernung eines beliebigen Theilstrichs der Röhre *b* von dem Insolationsgefässe ein für allemal bestimmt, so erhält man die jeder anderen Einstellung entsprechende Entfernung durch eine einfache Ablesung an der Scale der Röhre *b*. Bei dem Gebrauche wird der Kasten so weit bedeckt, dass nur über der Flammenspitze ein ungefähr 2 Zoll breiter Raum offen bleibt. Die in dieser Vorrichtung erzeugte Flamme, die wir in der Folge der Kürze wegen die Kastenflamme nennen wollen, erscheint, durch das kleine Loch der Kapsel des Schirmes Fig. 3 betrachtet, auf das Schärfste in ihren Contouren begrenzt und in ihren Dimensionen so unveränderlich, dass sie einem leuchtenden festen Körper gleicht.

Wir haben diese Kastenflamme zunächst benutzt, um die Unveränderlichkeit der Angaben unseres Instruments zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen [**81**] zu prüfen. In dieser Absicht wurde zu wiederholten Malen im Monat Juni 1856 innerhalb eines Zeitraumes von 16 Tagen die Intensität der von einer gleich hoch eingestellten Kastenflamme ausgehenden chemischen Strahlen gemessen. Bei allen diesen Messungen, welche Mittelwerthe von je 10 Ablesungen sind, betrug die Höhe der Kastenflamme 42,2 mm und ihre Entfernung vom Mittelpunkte des Insolationsgefässes 216,0 mm. Die Versuche gaben:

Versuchsreihe X.

Zeit der Beobachtung.	w_n Wirkung in 1′.	Abweichung v. Mittel.
11. Juni	14,00	+ 0,01
12. »	14,26	+ 0,35
13. »	13,80	— 0,11
19. »	13,83	— 0,08
21. »	13,88	— 0,03
26. »	13,71	— 0,19
Mittel	13,91	

Zur weiteren Prüfung haben wir später noch einige Versuche angestellt, die zugleich von einem anderen Gesichtspunkte aus von Interesse sind. Es giebt nämlich noch Anhänger der Ansicht, dass die photochemischen Erscheinungen nicht den Wirkungen der gewöhnlichen Lichtstrahlen von gewisser Brechbarkeit zuzuschreiben seien, sondern einem eigenen vom Lichte verschiedenen Agens, das möglicherweise ganz besonderen, von denen des Lichtes abweichenden Gesetzen unterworfen sein könne. Wir haben daher geglaubt, den Einwürfen, welche unseren Untersuchungen von diesem Standpunkte aus gemacht werden könnten, dadurch begegnen zu müssen, dass wir es, soviel es immer möglich war, vermieden haben, die allgemeinen Gesetze des Lichts auf die chemisch wirkenden Strahlen ohne vorherige experimentelle Prüfung anzuwenden. Aus diesem Grunde schien es uns auch nicht überflüssig, durch die folgenden Versuche neben der beabsichtigten Prüfung unseres Instruments zugleich noch den Beweis [82] zu liefern, dass die Wirkungen der chemischen Strahlen abnehmen wie das Quadrat der Entfernung des Punktes, von dem sie ausgehen. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass wir die Kastenflamme in verschiedene Entfernungen vom Insolationsgefässe einstellten und die von ihr hervorgebrachten Wirkungen bestimmten.

Die erste Verticalcolumne r der folgenden Zusammenstellung enthält die Entfernungen der Kastenflamme vom Mittelpunkte des Insolationsgefässes, die zweite die reciproken Werthe des Quadrates dieser Entfernungen, die dritte die chemischen Wirkungen, die vierte w_1 endlich die aus den Entfernungen nach der Formel $\frac{\Sigma w \frac{1}{r^2}}{\Sigma \frac{1}{r^2}} = w_1$ berechneten Werthe zur Vergleichung mit den direct beobachteten w.

Versuchsreihe XI.

	r	$\frac{1}{r^2}$	w	w_1	Differenz.
1)	$0^m,3900$	6,575	3,98	4,11	— 0,13
2)	0 ,3310	9,127	5,56	5,70	— 0,04
3)	0 ,2495	16,064	10,33	10,05	+ 0,28

Versuchsreihe XII.

	r	$\frac{1}{r^2}$	w	w_1	Differenz.
1)	$0^m,3900$	6,575	4,43	4,32	+ 0,21
2)	0 ,3315	9,108	6,07	6,00	+ 0,07
3)	0 ,2150	21,634	14,07	14,24	— 0,17

Bei diesen letzteren Versuchen war die Kastenflamme genau in der Höhe eingestellt wie bei der einige Wochen früher ausgeführten Versuchsreihe X, bei welcher die Entfernung der Flamme vom Insolationsgefässe $0^m,216 = r_1$ betrug. Beide Versuchsreihen gestatten daher eine unmittelbare Vergleichung, bei welcher sich mit Hülfe der von selbst verständlichen Formel $w_0 = \frac{w r^2}{r_1^2}$ folgende Werthe [83] für die, der Entfernung $0^m,216$ entsprechende, in Versuchsreihe X mit w_n bezeichnete Wirkung ergeben:

1) 14,44
2) 14,28
3) 13,94.

Die Zahl 13,94 stimmt fast ganz genau mit der als Mittel in Versuchsreihe X gefundenen 13,91 überein. Die beiden anderen weichen ebenfalls nicht erheblich mehr von diesem Mittel ab, als die Zahlen der Reihe X unter einander. Um jeden Zweifel über die Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit dieser photochemischen Messungen zu beseitigen, haben wir noch einmal drei Monate später, nachdem sämmtliche Flüssigkeiten des Instruments erneuert waren, eine Versuchsreihe mit einer Steinkohlengasflamme von denselben Dimensionen wie früher angestellt. Die Flamme befand sich in einer Entfernung von $0^m,1365$ vom Insolationsgefäss und das Instrument war mit einem neuen Scalenrohr versehen, dessen Theilstriche einem 3,40mal grösseren Hohlraum entsprachen als früher. Aus 96 sehr gut untereinander stimmenden Ablesungen ergab sich eine Wirkung von 10,17 Theilstrichen in der Minute, welche auf die alte Scale reducirt 34,58

entsprachen. Dieses giebt für die Flammenentfernung $0^m,216$, die Wirkung 13,80, also eine Zahl, welche von dem früher gefundenen Mittel 13,91, nur um 0,11 abweicht.

Die grosse Uebereinstimmung dieser in so weit von einander abliegenden Zeiten und unter so verschiedenen Verhältnissen angestellten Beobachtungen ist um so überraschender, als es aller Voraussicht nach keineswegs zu erwarten war, dass gewöhnliches fabrikmässig erzeugtes Steinkohlengas eine Zusammensetzung von solcher Gleichförmigkeit behaupten sollte, dass es sich auf die Dauer mehrerer Monate als unveränderliche Maasseinheit bei photochemischen Messungen benutzen liesse. — Um sich eine Vorstellung bilden zu können, inwieweit die Intensität der chemischen Strahlen einer Flamme von den Veränderungen des darin [84] verbrennenden Gases abhängt, musste es daher von besonderem Interesse erscheinen, die Schwankungen in der Zusammensetzung des von uns benutzten Gases zu kennen. Obgleich wir die den mitgetheilten Maassbestimmungen entsprechende Zusammensetzung desselben nicht direct bestimmt haben, so bot doch eine Reihe von Analysen, welche Dr. *Landolt* zu einem anderen Zwecke zur Zeit und an dem Orte unserer Messungen mit dem auch von uns verwandten Gase ausgeführt hat, einen ausreichenden Anhaltspunkt zur Vergleichung dar. Vier von demselben während der Dauer unserer Versuche zu verschiedenen Zeiten geschöpfte Gasproben ergaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	39,30	41,04	44,00	41,37
Grubengas	40,56	40,71	38,40	38,30
Kohlenoxyd	4,95	7,64	5,73	5,56
Elayl	4,04	5,10	4,13	5,00
Ditetryl	3,15	2,18	3,14	4,34
Stickstoff	8,00	2,75	4,23	5,43
Sauerstoff	0,00	0,00	0,00	0,00
Kohlensäure	0,00	0,58	0,37	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dass die Gemengtheile des Gases aus der Heidelberger Gasfabrik während eines längeren Zeitraumes zwar nur wenig variiren, aber doch immer noch Schwankungen zeigen, die bedeutend genug sind, um die grosse Uebereinstimmung in den mitgetheilten Messungen als sehr merkwürdig erscheinen zu lassen. Wir haben daher noch einige Versuche angestellt, um

zu erfahren, von welchen in der Flamme vorhandenen Gemengtheilen die Menge der chemisch wirkenden Strahlen vornehmlich bedingt wird. Es diente zu diesen Versuchen die Brennervorrichtung, welche Einer von uns angegeben und statt der Drahtnetzlampen im hiesigen Laboratorium eingeführt hat, und die sich besser als irgend eine andere Vorrichtung zur Hervorbringung regelmässiger Flammen von verschiedener Leuchtkraft, Färbung und Form eignet. Das Princip dieser Lampen beruht einfach [**85**] darauf, dass man das Leuchtgas unter Verhältnissen ausströmen lässt, wo es gerade so viel Luft vermöge seiner eigenen Bewegung aspiriren und mit sich vermischen kann, dass das gebildete lufthaltige Gasgemenge auf der Grenze steht, wo es die Fähigkeit eben noch nicht erlangt hat, die Entzündung durch sich hindurch fortzupflanzen. Diese Bedingung wird durch folgende einfache Vorrichtung erfüllt. *a* Fig 6 ist ein gewöhnlicher Kreuzschnittbrenner*), der sich im Mittelpunkte der cylindrischen Höhlung *b*, zu gleicher Höhe mit der Oberfläche des Würfels *cccc* erhebt. Dieser cylindrische Raum *b*, der 15^{mm} tief ist und 10^{mm} im Durchmesser hat, communicirt mit der äusseren Luft durch vier 7^{mm} im Durchmesser haltende Löcher *dd*. Wird die $8{,}5^{mm}$ weite, 76^{mm} lange Röhre ee_1 in den Cylinder *b* eingeschraubt und lässt man das Leuchtgas von dem Brenner *a* durch dieselbe strömen, so saugt es durch die Oeffnungen *d* so viel Luft auf, dass es an der Mündung der Röhre *e* mit nicht leuchtender völlig russfreier Flamme verbrennt. Die Helligkeit des so mit Luft vermischten Gases übertrifft kaum *die* einer Wasserstoffflamme. Nach Verschluss der Oeffnungen *d*

Fig. 6.

*) Aus einem solchen Brenner strömt das Gas in drei divergirenden Flammen aus, deren Spitzen in die Scheitel eines gleichseitigen Dreiecks fallen.

erscheint die gewöhnliche helle und russende Leuchtgasflamme sogleich wieder. Um grosse, helle, gleichförmig gefärbte Flammen zu erhalten, setzt man einen kleinen Röhrenaufsatz von poröser Kohle, die in einer concentrirten Lösung des flammenfärbenden Salzes getränkt ist, auf die Mündung *e*. Solche Aufsätze fertigt man am leichtesten aus der porösen Kohle, woraus die galvanischen Kohlencylinder bestehen. Die Flammen werden um so glänzender, reiner und gleichförmiger gefärbt, je reiner das färbende Salz und die damit imbibirte Kohle ist. Man befreit daher letztere vor dem Gebrauche am besten durch Ausglühen in Chlorgas und Auskochen in Königswasser von allen fremden Einschlüssen, welche die reine Farbe der Flamme gefährden würden. Zuerst wurden die Oeffnungen *d* geschlossen und die chemische Wirkung der leuchtenden Flamme zu 21,5 in der Minute bestimmt. Von [86] dem Augenblicke an, wo die Löcher *d* wieder geöffnet wurden und die Leuchtkraft der Flamme verschwand, hörte jede messbare chemische Wirkung auf. Da die Temperatur der nicht leuchtenden Flamme höher als die der leuchtenden ist, und sich beide ausserdem nur dadurch qualitativ von einander unterscheiden, dass in der leuchtenden glühende Kohlenpartikel aufsteigen, die in der andern fehlen, so muss man annehmen, dass es vorzugsweise nur die glühende bei der Verbrennung ausgeschiedene Kohle ist, welche die chemischen Strahlen liefert. Diese Kohle stammt aus dem Elayl und Ditetryl, welche in den mitgetheilten Analysen beim Elayl zwischen 4 und 5 Proc. und bei dem Ditetryl zwischen 2 und 4 Proc. variiren. Die trotz dieser Verschiedenheiten beobachtete grosse Uebereinstimmung in den chemischen Wirkungen scheint daher ihren Grund darin zu haben, dass die Menge der in dem brennenden Gase ausgeschiedenen Kohle mehr noch von den Dimensionen der Flamme als von den kleinen Schwankungen der Gaszusammensetzung abhängt. Nächst der Kohle scheint das verbrennende Kohlenoxydgas der Flamme die meisten chemisch wirkenden Strahlen zu geben. Wiewohl in der Steinkohlengasflamme die nur 6 bis 7 Proc. betragende Menge desselben zu gering ist, um wahrnehmbare Wirkungen hervorzubringen, so zeigt sich doch reines Kohlenoxydgas viel wirksamer als Wasserstoff und Grubengas.

Die kleinsten Spuren fremder Körper, welche die Flamme färben, können den grössten Einfluss auf die chemischen Wirkungen ausüben. Die rothen, violetten, gelben und grünen Flammen, welche sich durch Chlorlithium, Chlorstrontium,

Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbaryum mittels unserer Lampe in der grössten Schönheit und Beständigkeit darstellen lassen, zeigen keinen grösseren chemischen Effect als die nichtleuchtende ungefärbte Flamme. Die prachtvolle grüne Flamme, die man durch Chlorkupfer erhält, und die fahle Flamme, welche das Chlorantimon liefert, sind so reich an chemischen Strahlen, dass die Wirkung in dem Augenblicke, wo man den in diese Lösungen [87] getauchten Kohlenring auf die Lampe steckt, von 0 auf 27 Scalentheile in der Minute steigen kann.

Zum Schlusse dieses Abschnittes bleibt uns endlich noch die wichtige Frage zu erörtern, welchen Einfluss die atmosphärischen Temperaturänderungen auf den Gang des Instruments ausüben können.

Um diese Frage zu beantworten, haben wir vier Beobachtungsreihen am 17., 18., 19. und 20. September 1855 in einem Zimmer angestellt, dessen jedesmalige Temperatur während der Füllung und Beobachtung des Apparates so constant erhalten wurde, dass die Schwankungen nicht über 0°,5 C. betrugen. Das Volumen der Scalengrade war 3,4 mal grösser als bei der Versuchsreihe X. Die Entfernung der auf dieselbe Höhe wie früher eingestellten Kastenflamme vom Insolationsgefäss betrug $0^m,1365$. Sämmtliche Beobachtungen sind, um sie mit der Versuchsreihe X, bei der die Flamme $0^m,2160$ entfernt stand, vergleichbar zu machen, mit dem Factor $\frac{3,4 \cdot 0,1365^2}{0 \cdot 216^2} = 0,1358$ multiplicirt. Die beobachteten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Verticalreihe derselben enthält die constanten Temperaturen, bei welchen der Apparat gefüllt und beobachtet wurde; die zweite giebt die aus je 8 Ablesungen abgeleitete chemische Wirkung der constant erhaltenen Kastenflamme für die Zeit einer Minute; die dritte das Mittel dieser Wirkungen, und die vierte endlich deren Differenzen.

Versuchsreihe XIII.

18°,0 C.	14,24		
	14,54	14,39	
19°,4 C.	13,85		
	13,85	13,85	+ 0,54
25°,8 C.	14,23		
	14,73		
	14,73	14,56	— 0,71
26°,3 C.	14,11		
	14,42	14,26	+ 0,30

[88] Aus der Unregelmässigkeit der Differenzen der vierten Spalte in Beziehung auf die Temperaturzunahme lässt sich daher der Schluss ziehen:

dass die Angaben des Instruments bei Temperaturen von 18°C. bis 26°C. innerhalb der Grenzen möglicher Beobachtungsfehler constant bleiben.

Da der Barometerstand bei den mitgetheilten Versuchen Verschiedenheit von $0^m,746$ bis $0^m,76$ zeigte, ohne dass sich die sonstigen Beobachtungsfehler überschreitende Differenzen erkennen liessen, so kann man auch den Einfluss des Luftdrucks in den meisten Fällen vernachlässigen; wo es indessen auf grössere Genauigkeit, wie bei absoluten Maassbestimmungen, ankommt, darf dieser Einfluss nicht immer übersehen werden. Wir werden in einem späteren Abschnitte, worin von der Abhängigkeit der chemischen Wirkungen von der Dichtigkeit des Chlorknallgases die Rede ist, die aus Versuchen abgeleiteten Principien weiter erörtern, nach denen der Einfluss des Druckes corrigirt werden kann.

In dem nächsten Abschnitte dieser Untersuchungen werden wir uns zunächst mit den Erscheinungen der photochemischen Induction beschäftigen, unter welcher Bezeichnung wir eine Classe von Phänomenen zusammenfassen, die der Forschung ein ergiebiges und neues Feld eröffnen und die mit ihren mannigfaltigen Beziehungen insbesondere auch auf das Gebiet der katalytischen Erscheinungen hinübergreifen.

Dritte Abhandlung.

Pogg. Ann. B. 100 S. 481—516.

Erscheinungen der photochemischen Induction.

[481] Die Verwandtschaft oder die Kraft, welche die Theile substantiell verschiedener Körper zu einer chemischen Verbindung zusammenführt, ist etwas dem Wesen und der Grösse nach unabänderlich Gegebenes, das wie alle Kräfte und wie die Materie selbst weder zerstört noch erzeugt werden kann. Es ist daher nur ein übelgewählter Sprachgebrauch, wenn man von Verwandtschaftskräften redet, die ein Körper unter Umständen erlangt und die er unter andern Umständen wieder verliert.

Unter dieser Ausdrucksweise kann vernünftiger Weise nichts anderes verstanden werden, als dass die Theilchen eines Körpers bald dem Zuge ihrer chemischen Kräfte folgen können, bald durch Gegenwirkungen daran gehindert werden. Diese Gegenwirkungen, welche zu beseitigen sind, wenn die chemische Vereinigung erfolgen soll, können wir uns unter dem Bilde eines Widerstandes vorstellen, ähnlich demjenigen, welcher bei der Reibung, oder bei der Fortpflanzung der Elektricität in Leitern, oder bei der Vertheilung des Magnetismus im Stahl, oder bei der Fortpflanzung der Wärme durch Leitung auftritt. Ein ähnlicher Widerstand ist es, den wir überwinden, wenn wir die Bildung eines Niederschlags durch Schütteln befördern, oder wenn wir durch Temperaturerhöhung, oder durch katalytische Einflüsse, oder durch Insolation eine chemische Reaction hervorrufen.

[482] Einem solchen Verbindungswiderstande entspricht eine Verbindungsfähigkeit, deren Grösse durch diejenige Masse eines Körpers gemessen wird, welche sich unter dem Einflusse der Einheit der Kraft in der Einheit der Zeit chemisch verbindet.

Den Act, durch welchen der Verbindungswiderstand verringert und mithin der Zustand einer grösseren Verbindungs-

fähigkeit herbeigeführt wird, wollen wir *chemische Induction* nennen, und dieselbe bezeichnen als photochemische, thermochemische, elektrochemische, idiochemische, je nachdem Licht, Wärme, Elektricität oder chemische Einflüsse allein es waren, welche bei der Beseitigung dieses Widerstandes sich thätig zeigten.

Die Wirkungsweise der von dem Einflusse des Verbindungswiderstandes befreiten Verwandtschaft, d. h. das Gesetz, dem diese allen störenden Einflüssen entzogene Kraft gehorcht, ist uns vollkommen unbekannt. Mit der Kenntniss desselben würde die wichtigste Aufgabe der Chemie gelöst sein.

Scheint auch dieses Ziel nach dem heutigen Stande unseres Wissens noch in der weitesten Ferne zu liegen, so dürfte es doch schon jetzt an der Zeit sein, sich nach Erfahrungen umzusehen, welche als Ausgangspunkte auf diesem noch völlig unangebauten Felde der Forschung dienen können. Die interessanten Beziehungen, in denen die photochemischen Erscheinungen zu dieser Frage stehen, haben daher unsere Aufmerksamkeit ganz besonders in Anspruch genommen.

Schon *Draper* ist es nicht entgangen, dass die Wirkungen des Lichtes auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff nicht momentan eintreten, sondern dass dazu eine längere Dauer der Bestrahlung erforderlich ist. Diese Thatsache hat Hrn. *Draper* zu der Annahme verleitet, dass das Chlor durch Insolation in einen bleibenden, erst nach Wochen wieder verschwindenden allotropischen Zustand übergehe, in welchem es sich von dem gewöhnlichen Chlor durch eine grössere Verbindungsfähigkeit unterscheide.

[**483**] Wir werden in der Folge zeigen, dass der Grund der schwächeren Wirkung in den ersten Phasen der Bestrahlung keineswegs in einem solchen allotropischen Zustand des Chlors gesucht werden kann, sondern dass es sich dabei um einen jener eigenthümlichen Vorgänge handelt, die wir eben unter dem Namen der chemischen Induction erwähnt haben.

Wir wollen zunächst die Erscheinung selbst betrachten, und dann zu den Einflüssen übergehen, von denen sie abhängig ist.

Lässt man die von einer constanten Lichtquelle ausgehenden chemischen Strahlen durch ein Wasserstoffchlorgemisch fallen, das frisch bereitet ist oder nach schon stattgehabter Bestrahlung längere Zeit im Dunkeln sich selbst überlassen blieb, so findet in dem ersten Augenblicke der Insolation keine bemerkbare Salzsäurebildung statt. Erst nach Verlauf einiger Zeit tritt eine

schwache Wirkung ein, die sich während einer ziemlich langen Dauer stetig bis zu einem constant bleibenden Maximum steigert.

Die folgenden Versuche geben ein Beispiel dieses allmählichen Anwachsens der Wirkungen bei constant erhaltener Bestrahlung.

Die erste Verticalspalte enthält die Dauer der Bestrahlung in Minuten, die übrigen geben das Salzsäurevolumen, welches während einer Minute in den einzelnen durch die Zeiten der ersten Columne gemessenen Perioden der Bestrahlung gebildet wurde.

Zu den Versuchen 1 und 2 dienten vom Zenith eines wolkenlosen Himmels ausgehende Strahlen. Zu den Versuchen 3, 4, 5 und 6 wurde Lampenlicht benutzt.

[484] Versuchsreihe I.

Zeit in Minuten.	Diffuses Sonnenlicht.		Lampenlicht.			
	No. des Versuchs 1.	No. des Versuchs 2.	No. des Versuchs 3.	No. des Versuchs 4.	No. des Versuchs 5.	No. des Versuchs 6.
1	0,0	0,0	0,0	0,0	6,25	4,13
2	0,0	0,0	1,58	0,0	4,71	10,42
3	0,9	0,0	0,50	0,0	6,26	10,42
4	1,0	0,21	0,00	0,0	5,20	13,53
5	1,3	0,60	0,50	0,0	5,21	11,07
6	2,0	1,01	2,09	1,04	10,43	10,83
7	2,2	0,41	14,58	3,13	11,46	15,63
8	1,7	1,61	29,18	19,78	10,42	14,37
9	3,0	1,70	31,11*	29,19	13,33	20,24
10	5,2	2,73	30,36	32,68*	16,20	25,30
11	5,8*	3,43	32,38	33,40	20,24	26,44
12	5,7	6,34			25,30	45,74
13		7,67*			32,98	53,00
14					38,0	53,00
15					47,0*	55,06*
16					47,0	55,00
17					46,0	55,00
18					47,0	

Die ersten Wirkungen zeigten sich, wie man sieht, bei Versuch 4 nach 6 Min., bei Versuch 2 nach 4 Min., bei Versuch 1 nach 3 Min., bei Versuch 3 nach 2 Min. und bei Versuch 5 und 6 war schon nach Verlauf von einer Minute eine bedeutende Wirkung eingetreten.

Das Maximum der Wirkung*) trat ein bei Versuch 5 und 6 nach 15 Min., bei Versuch 1 nach 11 Min., und bei Versuch 3 und 4 nach 9 Min.

Wir können aus diesen Versuchen zunächst den Schluss ziehen:

dass die Zeitdauer, bis zu welcher die ersten Spuren der photochemischen Induction bemerkbar werden und bis zu welcher das Maximum derselben eintritt, je nach den Umständen sehr verschieden ist.

Unter den Einflüssen, von denen diese Verschiedenheiten [485] bedingt werden, spielt zunächst die *Masse* des insolirten Gases eine wichtige Rolle. Dieser Einfluss der Masse lässt sich leicht nachweisen, wenn man verschieden lange Säulen des Gasgemisches in Gefässen von gleichem Querschnitt gleichzeitig unter denselben Umständen ein und derselben Bestrahlung aussetzt. Wir haben uns dazu der schon in Abhandlung II, S. 25 beschriebenen gläsernen Cylinder von verschiedener Tiefe bedient. Die Tiefen des Cylinders No. I, II und III verhielten sich der Reihe nach nahezu wie 2,6 : 1,5 : 1,0. Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Nachdem wir uns durch wiederholte Prüfungen, die wir übergehen zu dürfen glauben, überzeugt hatten, dass Chlorknallgas, 24 Stunden lang in diesen Cylindern im Dunkeln aufbewahrt, keine nachweisbare Veränderung erleidet, wurden dieselben zu dem communicirendem System Fig. 1 Abhandlung II mittelst der luftdichten Kautschukverbindungen *b b* vereinigt**) und noch das Glasrohr *r*, dessen Rauminhalt genau bestimmt war, mit dem System verbunden. Als darauf ein durch die Röhre *c* eingeleiteter Strom getrockneten elektrolytischen Chlorknallgases diese Gefässe im Dunkeln bei constanter Temperatur längere Zeit durchströmt hatte, wurden unter sorgfältiger Vermeidung jeder Temperaturerhöhung sämmtliche Kautschukverbindungen durch geeignete Klemmschrauben geschlossen und gleichzeitig die herrschende Temperatur T und der Barometerstand P beobachtet. Um über die Reinheit des Gases Gewiss-

*) Bei diesen Versuchen, wie auch in der Folge, haben wir die Zahlen, von welchen ab die Wirkungen bei gleicher Bestrahlung constant bleiben, mit einem Sternchen bezeichnet.

**) Man darf sich bei solchen Versuchen niemals vulkanisirter Kautschukröhren bedienen, weil der Schwefelgehalt derselben zur Bildung von Chlorschwefel Veranlassung giebt, welcher die Glasplatten beschlägt und trübt.

heit zu haben, titrirten wir das in der Röhre r aufgefangene Gas. Stimmte das aus dieser Titrirung mittels der Formel

$$(1) \quad c = \frac{773}{s} \cdot \frac{Cl}{J} a\,(nt - t_1)$$

[486] gefundene Chlorvolumen mit dem nach Formel

$$(2) \quad c_1 = \frac{CP}{(1 + 0{,}00366\,T) \times 0{,}76} \quad *)$$

aus dem Rauminhalt der Röhre berechneten überein, so liess sich die Reinheit des Gases als erwiesen betrachten.

Mit den so gefüllten Gefässen wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch 1. Cylinder I und II wurden dicht nebeneinander genau in derselben Lage einer zweistündigen vom Zenith eines wolkenlosen Himmels ausgehenden Bestrahlung ausgesetzt. Bei dem Verschliessen der Gefässe war die Temperatur $T = 12°,9$ C. und der Barometerstand $P = 0{,}7533$. Der Rauminhalt C betrug bei dem Glasrohr r Fig. 1 Abhandlung II 34,81 ccm, bei dem Cylinder I 190,24 ccm, bei dem Cylinder II 113,03 ccm und bei dem Cylinder III 73,42 ccm. Die Titrirung gab:

Versuchsreihe II*A*.

	Rohr r.	Cylinder I.	Cylinder II.	Cylinder III.
a	0,002487	0,002487	0,002487	0,002487
n	1	6	4	1
t	78,6	70,0	70,0	70,0
t^1	3,9	6,8	41,0	28,0

Aus der Berechnung dieser Elemente folgt:

	Vers. 1. Cylinder I.	Vers. 2. Cylinder II.	Vers. 3. Cylinder III.
Chlorgemisch bei 0° u. 0,76 vor der Insolation	180,1	107,0	69,5
Dasselbe nach der Insolation	180,4	104,4	18,3
Auf 100 Vol. Gas gebildete Salzsäure	0,0	2,4	73,7

*) S. 26 dieser Ausgabe.

Hätte das zu den Versuchen benutzte Gas genau aus gleichen Raumtheilen Chlor und Wasserstoff bestanden, so würde das in der Röhre r enthaltene auf 0° und 0,76 reducirte [487] aus dem Rauminhalte C dem Drucke P und der Temperatur T berechnete Chlorvolumen 16,4 haben betragen müssen. Die Titrirung ergab für dies Volumen in der That 16,3, woraus sich schliessen lässt, dass das zu den Versuchen benutzte Gas die normale Zusammensetzung besass. Der grosse Verlust von 73,7 im dritten Cylinder konnte nicht von einem undichten Verschluss herrühren, da ein 12 Stunden lang in demselben Cylinder im Dunkeln aufbewahrtes Chlorgemisch keine Veränderung erlitt.

Eine zweite mit dem Rohr r und den Cylindern I und II bei $T = 12°,9$ C. und $P = 0^m,7521$ ausgeführte Beobachtung, bei der die vom wolkenlosen Zenith ausgehende Bestrahlung drei Stunden dauerte, liefert folgende Werthe:

Versuchsreihe II B.

	Rohr r.	Cylinder I.	Cylinder II.
α	0,002487	0,002487	0,002487
n	1	5	1
t	79,9	79,0	79,7
t^1	5,2	32,0	48,5

Aus diesen Werthen erhält man:

	Vers. 1. Cylinder I.	Vers. 2. Cylinder II.
Chlorgemisch bei 0° u. 0,76 vor der Insolation	179,8	106,8
Dasselbe nach der Insolation	160,3	13,2
Auf 100 Theile Gas gebildete Salzsäure	10,8	87,6

Da die Titrirung des Gases in der Röhre r 16,3 Chlor auf 16,5 Wasserstoff gab, so lässt sich annehmen, dass auch hier die Zusammensetzung des Chlorgemisches eine normale war.

Wir haben noch zwei Versuche mit Lampenlicht angestellt, bei denen die Lichtstärke gleich blieb, aber zwei verschieden lange Säulen der Chlormischung insolirt wurden. [488] Bei dem ersten dieser Versuche war die durchstrahlte Gassäule 154^{mm} tief, bei dem zweiten betrug ihre Tiefe 81^{mm}.

In der folgenden Zusammenstellung dieser Versuche enthält

die erste Verticalspalte die Beobachtungszeiten von dem Beginn der Bestrahlung an gerechnet; die zweite und dritte giebt die diesen Zeiten entsprechenden chemischen Wirkungen der Reihe nach für die 154^{mm} und 81^{mm} lange Gassäule gemessen durch die in 15″ gebildete Salzsäure

Versuchsreihe III.

Zeit in Sec.	1. Vers. 154^{mm}	2. Vers. 81^{mm}
0	0,0	0,0
30	0,9	1,0
60	1,8	2,4
90	3,9	5,1
120	5,5	6,7
150	6,4	8,2*
180	7,7	8,0
210	8,8	8,2
240	?	8,6
270	?	8,0
300	10,1*	8,2
330	10,3	8,6
360	11,4	8,0
390	10,4	
420	11,2	
450	10,5	
Mittlere constante Wirkung	10,7	8,2

In der grossen Gasmasse betrug daher die Wirkung nach vollendeter Induction im Mittel 10,7, in der kleineren 8,2. In der grossen war die Induction nach 4½ Minuten, in der anderen, fast doppelt so kleinen, nach 2 Minuten beendet. In der kleinen nahm dieselbe rascher zu als in der grossen. Es lässt sich daraus der Schluss ziehen:

dass die photochemische Induction um so mehr verzögert wird, je länger unter sonst ganz gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist.

Aus den Curven No. 1 und 2, Fig. 7 (s. nächste Seite), die beide einen Wendepunkt haben, ist dies Verhältniss ersichtlich. Die Abscissenlinie entspricht den Beobachtungszeiten, die Ordinaten geben die diesen Zeiten zukommenden Wirkungen, [489] gemessen durch die in 15″ gebildete Salzsäure. No. 1 bezieht sich auf die 154^{mm} lange Gassäule, No. 2 auf die kürzere 81^{mm} lange.

Die Abnahme der Inductionszeit mit der Masse erscheint auf den ersten Blick sehr räthselhaft. Bei den zuerst angeführten Versuchen geschah die Insolation unter ganz gleichen

Umständen in verschieden langen Gassäulen von sonst völlig gleichen Dimensionen. In den grösseren Cylindern wurde daher ganz dieselbe Gasschicht ganz unter denselben Umständen durchstrahlt, wie in dem kleinsten, nur dass ausserdem noch eine weitere Schicht derselben Wirkung in den grösseren Cylindern unterlag, und doch war die Wirkung in den kürzeren Gassäulen stets grösser als in den längeren. Bei

Fig. 7.

der 83^{mm} langen Säule der Versuchsreihe IIA Vers. 1 war die Wirkung gar nicht mehr nachweisbar. Bei der nur 32^{mm} langen des Vers. 3 betrug sie über 73 Proc.

Die vollständige Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung ergiebt sich aus Versuchen, die wir erst später in diesem und dem folgenden Abschnitte mittheilen können. Wir werden dort zeigen, dass die Lichtwirkung in einem Chlorgemisch nach den tieferen vom Lichte durchstrahlten Schichten hin ziemlich rasch abnimmt, und dass die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases im Dunkeln oder in geschwächtem Lichte verringert wird. Gelangen daher Molekülе des bereits inducirten Gases durch Diffusion in solche tiefere Schichten, so verlieren sie unter dem Einflusse der schwächeren Bestrahlung einen Theil ihrer Verbindungsfähigkeit wieder. Es ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, bei photochemischen Inductionsversuchen eine möglichst dünne Schicht von Chlorknallgas im Bestrahlungsgefäss anzuwenden. Wir haben daher zu den folgenden Versuchen stets das bereits oben beschriebene vor der Lampe geblasene kleine Insolationsgefäss i Fig. 2 Abhandlung II angewandt, welches wir auf die Weise angefertigt haben, dass wir eine vor der Lampe geblasene Glaskugel so weit zwischen zwei nassen Brettern während des Ausblasens [490] abplatteten, dass der zur Aufnahme des Gases dienende scheibenförmige Hohlraum

nur eine Dicke von kaum 2 mm besass, und mithin die Unterschiede der Bestrahlung in den verschiedenen Tiefen der insolirten Schicht als verschwindend klein betrachtet werden konnten.

Nächst der Masse ist es die Lichtstärke, welche zu der photochemischen Induction in der engsten Beziehung steht. Bei den Versuchen, die wir zur Erforschung dieses Einflusses angestellt haben, diente die Flamme eines *Scott*'schen Gasbrenners als Lichtquelle. Die durch eine grosse Convexlinse concentrirten Strahlen hatten, bevor sie das Insolationsgefäss erreichten, eine ungefähr 63 mm lange, zwischen dicken geschliffenen Plangläsern befindliche Wasserschicht zu durchlaufen, wodurch, wie ein Präliminarversuch zeigte, jede thermische Wirkung, welche die Beobachtung hätte stören können, beseitigt war. Die Linse war mit einer Schirmvorrichtung versehen, vermittelst deren man verschieden grosse, die Lichtstärke bestimmende Kreissectoren der Linsenoberfläche wirken lassen konnte.

Die folgenden Versuche, welche mit einem Chlorgemisch ausgeführt wurden, dessen Wirksamkeit constant geworden war und ein Maximum erreicht hatte, zeigen den Einfluss der Lichtstärke bei der photochemischen Induction.

Versuchsreihe IV.

Vers. 1. Lichtstärke 1,00.				Vers. 2. Lichtstärke 1,78.				Vers. 3. Lichtstärke 2,45.				Vers. 4. Licht. 4,17.	
Zeit.	Wirkung.			Zeit.	Wirkung.			Zeit.	Wirkung.			Zeit.	Wirk.
a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*
0′				0′				0′				0′	
1	0,0	0,0	0,0	1	4,2	2,1	3,1	1	?	5,2	2,6	1	65,6
2	0,0	0,0	0,0	2	7,3	10,8	9,0	2	36,5	65,6	51,0	2	122,1
3	0,0	0,0	0,0	3	44,8	33,1	38,9	3	71,4	80,1	75,7	3	128,0
4	0,0	0,0	0,0	4	51,0	53,7	52,3	4	76,4	78,0	77,2		
5	0,0	0,0	0,0	5	54,3	56,2	55,2						
6	2,1	2,2	2,2										
7	14,6	3,1	8,9										
8	29,2	21,8	25,5										
9	31,4	29,2	30,3										
10	30,1	32,7	31,4										

[491] Für die in den Ueberschriften angegebenen Verhältnisse der Lichtstärken giebt Columne *a* die Zeit der Bestrahlung in Minuten, Columne *b* und *c* die dieser Zeit entsprechende Wirkung, in zwei Beobachtungsreihen gemessen durch die Gas-

volumne, welche in einer Minute zu Salzsäure verbunden wurden, und Columne *d* das Mittel aus *b* und *c*. Bei der Lichtstärke 1,00 zeigten sich daher erst nach 5 Minuten langer Bestrahlung die ersten messbaren Wirkungen. Bei der Lichtstärke 1,78 traten die Wirkungen schon in der ersten Minute ein. Bei der Lichtstärke 2,45 zeigte sich nach der ersten Minute eine noch erheblichere Wirkung, und bei der Lichtstärke 4,17 betrug dieselbe nach einer Minute schon mehr als die Hälfte der Maximumwirkung.

Die Induction steigerte sich bis zum Maximum bei der Lichtstärke 1 in 9 Minuten, bei der Lichtstärke 1,78 in 5 Minuten, bei der Lichtstärke 2,45 in 3 bis 4 Minuten und bei der Lichtstärke 4,17 in 3 Minuten. Die Differenzen der beobachteten Wirkungen zeigen, dass die Zunahme der photochemischen Induction sich allmählich zu einem Maximum steigert und dann wieder langsamer erfolgt. Bei der Lichtstärke 1 beträgt diese Differenz in der ersten Minute 2,1, in der zweiten 12,5, in der dritten 14,6, in der vierten 2,2. Bei der Lichtstärke 1,78 ist die Zunahme in der ersten Minute 2,1, in der zweiten 8,7, in der dritten 22,3, in der vierten 20,6, in der fünften 2,5, und ebenso in ähnlicher Weise bei den übrigen Versuchen.

Fasst man diese Resultate zusammen, so ergiebt sich:

1. dass die Zeit der Bestrahlung, welche erforderlich ist, um die ersten Wirkungen der photochemischen Induction hervorzubringen, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar in einem grösseren Verhältniss als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;
2. dass die Zeit, welche vom Beginn der Induction bis zur Maximumwirkung verfliesst, mit wachsender Lichtstärke ebenfalls abnimmt, und zwar in einem viel geringeren Verhältniss als der Zunahme der Lichtstärke entspricht; [**492**]
3. dass die *Zunahme der Induction* in einem allmählich wachsenden Verhältniss fortschreitet, ein Maximum erreicht und dann wieder allmählich langsamer wird.

Die Curven, Fig. 8, in denen die Abscissen die Zeitdauer der Bestrahlung und die Ordinaten die zugehörigen in der Zeiteinheit beobachteten chemischen Wirkungen bezeichnen, sind aus dem Mittel *d* der Beobachtungsreihen *b* und *c* construirt; sie zeigen das Gesetz, nach welchem der Verbindungswiderstand des Chlorknallgases mit der Lichtstärke bei der Bestrahlung abnimmt.

Es bot sich nun in Beziehung auf das Ergebniss dieser Versuche die Frage dar, ob der Zustand erhöhter Verbindungsfähigkeit, in welchen das Chlorknallgas durch Insolation versetzt wird, ein bleibender oder ein nur auf die Dauer der Lichtwirkung beschränkter ist. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

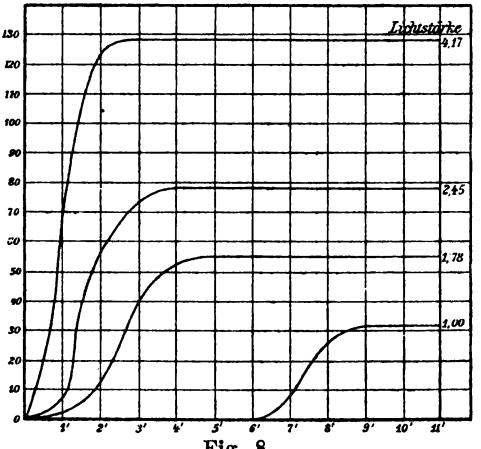

Fig. 8.

Wir füllten den Apparat mit noch nicht insolirtem Gase an und beobachteten von 30 zu 30 Secunden die Zunahme der Wirkung, bis das Maximum eingetreten war. Das Insolationsgefäss wurde nun eine Minute lang verdunkelt, nach Beseitigung der Verdunkelung die Beobachtung wieder fortgesetzt, bis das Maximum abermals erreicht war, und diese Verdunkelungen nach jedesmal wieder erreichtem Maximum auf immer längere Zeiträume ausgedehnt.

Die erste Verticalcolumne der folgenden Tabellen enthält die vom jedesmaligen Zeitpunkt der aufgehobenen Verdunkelung an gerechnete Zeit der Beobachtungen, die folgenden Verticalcolumnen enthalten die diesen Zeiten entsprechenden Lichtwirkungen, ausgedrückt durch die in 30 Secunden erzeugte Salzsäure. Die zweite der Verticalcolumnen giebt diese Wirkung für noch gar nicht inducirtes Gas, die folgenden für ein Gas, das nach jedesmal vollständig eingetretener Induction 30, 2, 8 und 16 Minuten verdunkelt war. Die letzte Verticalcolumne enthält das Mittel aus den Wirkungen des ursprünglichen, noch gar nicht insolirten und des durch die Verdunkelung wieder in den ursprünglichen Zustand völlig zurückgekehrten Gases.

[493] **Versuchsreihe V.**

Beobachtungen *A*.

Zeit in Minuten.	No. 6. Nicht inducirtes Gas.	No. 7. Inducirtes Gas 30′ verdunkelt.	No. 1. Inducirtes Gas 2′ verdunkelt.	No. 2. Inducirtes Gas 4′ verdunkelt.	No. 3. Inducirtes Gas 8′ verdunkelt.	No. 4. Inducirtes Gas 16′ verdunkelt.	No. 5. Mittel aus No. 6 u. 7.
0							
0,5	0,0	0,0	1,2	0,5	0,5	0,0	0,0
1.0	0,0	0,0	4,5	2,5	1,5	0,0	0.0
1,5	0,0	0,5	5.0	5,0	?	1,0	0,3
2,0	0,0	0,2	5,3	5,3	5,0	3,0	0,1
2,5	1,0	0,8	5,7	5,2	5,6	4,4	0,9
3,0	2,0	2,1	4,5	5,2	5,6	5,8	2,1
3,5	3,5	4,3	5,5	5,0	5,8	6,2	3,9
4.0	4,5	4,3	5,5	6,0	5,0	5,1	4,4
4,5	4,0	5,2	5,0	5,0	6,0	5,9	4,6
5,0	5,0	6,5	5,0	5,0		5,0	5,8
5,5	5,0	5,0					5,0

Beobachtungen *B*.

(Gegen achtmal kleineres Insolationsgefäss von anderer Form.)

Zeit in Minuten.	No. 6. Nicht inducirtes Gas.	No. 7. Inducirtes Gas 30′ verdunkelt.	No. 1. Inducirtes Gas 2′ verdunkelt.	No. 2. Inducirtes Gas 4′ verdunkelt.	No. 3. Inducirtes Gas 8′ verdunkelt.	No. 4. Inducirtes Gas 16′ verdunkelt.	No. 5. Mittel aus No. 6 u. 7.
0							
0,5	0,0	0,0	5,1	3,1	1,0	?	0,0
1,0	0.0	0.0	6,6	6,1	4,2	2,2	0,0
1,5	0,0	0.0	6,3	6,1	6,1	2,5	0,0
2,0	2.7	1.0		6,1	6,6	5,0	1,9
2,5	5,2	3,0			6,1	6,3	4,1
3,0	5,2	3,5				6,0	4,4
3,5	6,2	5,5					5,9
4.0	6,3	6,0					6,2
4,5							

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der unter dem Einflusse der Lichtbestrahlung aufgehobene Verbindungswiderstand stellt sich sehr bald von selbst im Dunkeln wieder her.
2. Mag die Induction durch Verdunkelung völlig oder theilweise aufgehoben sein, immer stellt sie sich nach [494] demselben Gesetz wieder her. Das Anwachsen derselben

erfolgt nach aufgehobener Verdunkelung mit wachsender Beschleunigung, bis ein Maximum erreicht ist, von dem aus die Zunahme wieder verzögert wird.

3. Die Zunahme der Induction bei der angewandten Lichtstärke geht viel schneller vor sich als die Abnahme bei der Verdunkelung.

Die aus den Beobachtungen *A* construirten nacheinander folgenden Curven No. 1, 2, 3, 4, 5 Fig. 9 zeigen das Gesetz,

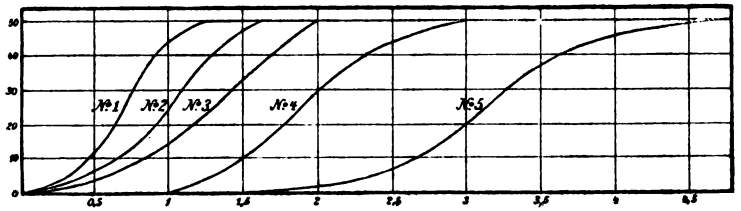

Fig. 9.

nach welchem die Wiederherstellung der Induction erfolgt, wenn dieselbe zuvor durch successiv länger währende Verdunkelungen immer mehr und mehr abgenommen hat. Die Abscissen entsprechen der Zeit der Bestrahlung in Minuten, die Ordinaten bezeichnen die diesen Zeiten zugehörigen Lichtwirkungen, gemessen durch die in $\frac{1}{2}$ Minute gebildete Salzsäuremenge. Bei No. 1 war das bis zum Maximum inducirte Gas zwei Minuten und bei den folgenden Curven No. 2, 3, 4 und 5 der Reihe nach 4, 8, 16 und 30 Minuten lang vor der Bestrahlung verdunkelt worden.

Die Beobachtungen *B* derselben Versuchsreihe geben zu kurze Inductionsdauern, um das Gesetz durch eine ähnliche graphische Darstellung daran deutlich machen zu können.

Das Maximum der Wirkungszunahme stellt sich bei diesen Curven wieder durch einen Wendepunkt dar. Die Curven Fig. 10 *A* und *B* (s. nächste Seite) geben in aufsteigender Linie die einer Minute entsprechenden chemischen Wirkungen für die in Minuten ausgedrückten Bestrahlungszeiten der ersten Abscissenlinie, und in absteigender Linie die chemischen Wirkungen nach Verlauf der in der zweiten Abscissenlinie angegebenen Verdunkelungszeiten. Die Horizontale, in welche die Curven endigen, drückt hier, wie bei den Curven Fig. 7, 8 und 9, das Maximum der Induction aus, bei welchem, wie wir später sehen werden, die chemische Wirkung der Zeit proportional geworden ist.

[495] Wir haben die Ursache, welche verhindert, dass sich die Theilchen eines Gemisches von Chlor und Wasserstoff im Dunkeln zur Salzsäure verbinden, einem Widerstande zuge-

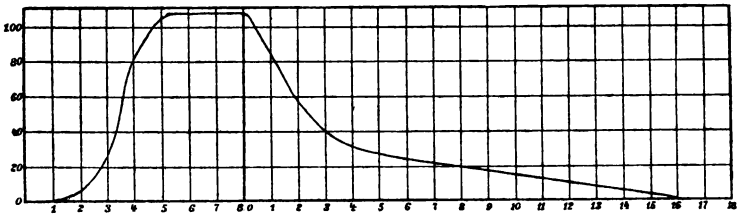

Fig. 10 *A*.

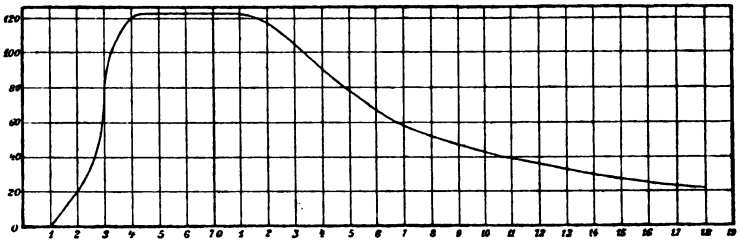

Fig. 10 *B*.

schrieben, der eine Schwächung erleidet, wenn das Chlorgemisch der Bestrahlung ausgesetzt wird. Umgekehrt giebt es Umstände, durch welche dieser Widerstand eine erhebliche Verstärkung erfahren kann. Dieser Fall tritt ein, wenn dem normal zusammengesetzten Chlorgemische kleine Mengen anderer Gase beigemengt werden. Bei Versuchen über den Einfluss solcher Beimengungen stösst man auf eine grosse Schwierigkeit. Um nämlich vor dem störenden Einflusse der Diffusion und Absorption gesichert zu sein, darf man keineswegs dem im Bestrahlungsgefässe vorhandenen normalen Chlorgemisch das fremde Gas nur einfach hinzufügen, sondern man sieht sich genöthigt, beide gemeinschaftlich so lange durch alle Flüssigkeiten des Apparates streichen zu lassen, bis ein absorptiometrisches Gleichgewicht eingetreten ist. Das elektrolytische Chlorknallgas aufzufangen, mit dem fremden Gase zu mischen, und dann erst durch den Apparat streichen zu lassen, ist völlig unausführbar, da es kein Mittel giebt, grosse Mengen Chlor ohne Verunreinigung aufzubewahren und fortzuleiten. Wir haben diese Schwierig-

keit dadurch überwunden, dass wir das beizumischende Gas durch denselben Strom, der uns das elektrolytische Knallgas lieferte, abschieden und gemeinschaftlich mit diesem letzteren in den Apparat strömen liessen. Durch Abzweigung eines Nebenstromes, den man durch zwei getrennte mit Salzsäure oder Wasser gefüllte Zellen leitet, lässt sich eine beliebige Menge Chlor, Sauerstoff oder Wasserstoff abscheiden, welche ganz unabhängig von den Stromschwankungen während der ganzen Dauer des Versuchs in einem constanten Verhältniss zu den durch den Hauptstrom abgeschiedenen Elektrolyten steht. Auf diese Weise haben wir uns die constant zusammengesetzten Gasmengen verschafft, welche zu den nachfolgenden Versuchen benutzt sind.

Die Beobachtungen, welche eine sehr lange Zeit in Anspruch [**496**] nahmen, wurden immer nur dann erst als brauchbar angesehen, wenn das Maximum der Induction nach wiederholtem Durchleiten des Gasgemisches nahezu dasselbe blieb.

Das im Nachfolgenden zu dem ersten Versuche verwandte wasserstoffhaltige Gasgemisch wurde auf die Art analysirt, dass eine gemessene Portion desselben von Chlorknallgas durch Bestrahlung befreit und das rückständige Wasserstoffgas gemessen wurde. Es enthielt nur $\frac{3}{1000}$ Wasserstoffgas mehr als das normale Chlorknallgas.

Die erste Verticalspalte der folgenden Tabelle enthält die Beobachtungszeiten, die übrigen geben die photochemische Wirkung in diesen Zeiten bei einer Temperatur von 16°,3 C. und bei 0,755 Barometerstand gemessen durch das in einer Minute gebildete Salzsäurevolumen.

Das Inductionsmaximum des normalen Gases war zu Anfang der Versuchsreihe im Mittel 43,85, nach Beendigung derselben 43,10. Das neben dem Wasserstoffzusatz vorhandene normale Gas hatte daher während der Versuchsdauer seine photochemische Beschaffenheit nicht geändert. [**497**] Dieses Inductionsmaximum der normalen Gasmischung 43,47 sank durch die Gegenwart von $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff bei dem ersten Versuch auf 16,78 und bei dem zweiten auf 16,03, also im Mittel auf 16,40 herab.

Das Gas war durch den Wasserstoffüberschuss von 1 auf 1,003 ausgedehnt; dieselbe Ausdehnung würde es erlitten haben, wenn die Temperatur 16°,3, bei der die Beobachtungen ausgeführt wurden, auf $t = 17°,1$ gestiegen wäre, wie sich einfach aus der Gleichung $\frac{(1 + 0{,}00366 \times 16{,}3)}{(1 + 0{,}00366\, t)} = \frac{1}{1{,}003}$ ergiebt.

Da nun unseren früheren Beobachtungen zufolge Ausdehnungen durch Temperaturunterschiede von so geringem Belang noch keinen bemerkbaren Einfluss auf die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases ausüben, so muss die Kraft, welche diese Verbindungsfähigkeit von 43,5 auf 16,4 erniedrigte, eine chemische gewesen sein und zwar eine von den Theilchen der Wasserstoffbeimischung ausgehende.

Versuchsreihe VI.

Beobachtungszeiten.	Normales Gas für sich.	Normales Gas mit $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff.	Normales Gas nach weiterem Durchleiten.	Normales Gas für sich.
0				
1	15,6	8,3	7,3	17,7
2	24,0	12,5	13,5	28,1
3	27,1	14,6	13,6	30,2
4	29,9	15,8	16,6	37,9
5	38,5	15,4	12,5	43,5*
6	38,5	18,2*	13,6	?
7	44,7*	15,2	12,5	43,0
8	43,3	16,2	12,2	42,0
9		17,2	14,2	44,0
10		16,2	14,2	43,0
11		17,7	15,2	
12			16,2	
13			16,2	
14			15,7	

Es handelt sich daher bei diesen Vorgängen um ein Contactsphänomen, das sich von allen fremden Einflüssen befreit in seiner reinsten Form darstellt. Dies führt uns auf das specielle Gebiet der katalytischen Erscheinungen, die in ihren Beziehungen zu den chemischen Wirkungen des Lichts ein ganz besonderes Interesse darbieten. Um diese Beziehungen zu verstehen, müssen wir uns zuvörderst von dem Wesen der Katalyse selbst eine klare Vorstellung zu machen suchen. Alle Chemiker stimmen darin überein, dass die Phänomene der Verwandtschaft auf specifischen Anziehungen beruhen, welche zwischen den Theilchen substantiell verschiedener Körper vor sich gehen. Diese Anziehungen müssen nothwendiger Weise auch dann noch fortbestehen, wenn die Theilchen verhindert werden, dem Zuge derselben Folge zu leisten, d. h. sich chemisch zu verbinden. Denken wir uns die Theilchen *a* und *b* einander so weit genähert, dass sie eine chemische Anziehung aufeinander ausüben können,

und denken wir uns in die Wirkungssphäre beider das Theilchen *c* eines dritten Körpers gebracht, so wird dasselbe ebenfalls eine Anziehung [498] auf *a* und *b* ausüben müssen. Der Zug, mit dem sich jetzt *a* und *b* zu verbinden streben, wird nicht mehr derselbe bleiben können, sondern er wird die Resultirende aller Kräfte werden, welche von *a*, *b* und *c* ausgehen. Es ist daher leicht begreiflich, dass die Anziehungen, welche zwei Theilchen chemisch zu verbinden streben oder schon chemisch verbunden halten, in der Wirkungssphäre eines dritten Körpers ganz andere werden müssen, und dass mithin der Contact eines solchen dritten Körpers die Verbindung der ihm zunächst liegenden Molecüle nach Umständen aufheben oder herbeiführen kann.

Von dieser Seite bietet die Erklärung der Contactsphänomene keine Schwierigkeiten dar. Was man darin besonders Räthselhaftes und Unerklärliches gefunden haben will, ist der Umstand, dass eine beliebig kleine Masse einer Substanz eine beliebig grosse Masse einer anderen in Verbindung führen oder zersetzen kann, ohne dadurch von ihrer zersetzenden oder verbindenden Kraft etwas einzubüssen, gleich als ob eine Arbeit geleistet werden könnte, für welche kein Aequivalent an Arbeit, Wärme oder lebendiger Kraft verloren ginge. Allein wir dürfen nur die Umstände etwas näher ins Auge fassen, unter denen die Contactserscheinungen auftreten, um uns sogleich zu überzeugen, dass in diesen Erscheinungen durchaus kein solcher Widerspruch mit den Grundprincipien der Mechanik liegt, wie man ihn darin zu finden geglaubt hat, sondern dass sie nur ganz gewöhnliche und einfache Aeusserungen der chemischen Verwandtschaft sind. Denn denken wir uns eine Anzahl chemisch verbundener Theilchen um eine Contactssubstanz gelagert, so wird zu der Anziehung, welche die verbundenen Theilchen chemisch zusammenhält, noch die Anziehung der Contactssubstanz zu jedem der verbundenen Theilchen hinzukommen und die Resultirende aller dieser Anziehungen eine solche werden können, dass die verbundenen Theilchen sich trennen. Ist die Trennung erfolgt und die Contactssubstanz von den nunmehr getrennten Theilchen umlagert, so muss jede fernere Wirkung aufhören. Entfernt man aber die getrennten Theilchen [499] und ersetzt man sie durch andere noch nicht getrennte, so muss sich der erste Vorgang wiederholen, und zwar ins Unendliche so oft wiederholen, als man neue Theilchen an die Stelle der alten bringt. Aber gerade der mit dieser Hinwegführung und

Ersetzung der zu katalysirenden Theile nothwendig verbundene Kraftaufwand ist es, welcher das Arbeitsäquivalent für die bei der Katalyse selbst geleistete Arbeit bildet. Eben dadurch, dass der aus der Katalyse hervorgehende Körper vermöge seiner specifischen Schwere zu Boden fällt, oder durch Wärmeverbrauch in Gas verwandelt unter Effervescenz entweicht oder durch capillare Kräfte in der Flüssigkeit diffundirt wird, um neuen noch nicht katalysirten Molecülen Platz zu machen, eben dadurch wird so viel Kraft aufgewendet, als der bei dem Acte der Katalyse geleisteten Arbeit entspricht.

Nach dieser Auffassung handelt es sich nicht um Erscheinungen ganz besonderer und eigenthümlicher Art, sondern um einen Vorgang, der immer als eine nothwendige Aeusserung der Verwandtschaft ins Spiel treten muss, wo eine in chemischer Action begriffene Masse substantielle Veränderungen ihrer Theile erleidet.

Es hat bisher an genauen Mitteln gefehlt, die Abhängigkeit dieser Contactswirkungen von der Masse und Substanz, von der Zeit und allen anderen Einflüssen, welche dabei in Betracht kommen, der Grösse nach zu bestimmen. Unsere photochemischen Maassbestimmungen eröffnen dazu einen Weg, welcher nicht uninteressante Aufschlüsse über diese merkwürdigen Phänomene verspricht. Indem wir uns vorbehalten, später noch einmal auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückzukommen, können wir an dieser Stelle nur in so weit darauf eingehen, als es zum Verständniss der Inductionsgesetze nöthig ist. In dieser Beziehung lassen sich zunächst aus den oben mitgetheilten mit Wasserstoff ausgeführten Beobachtungen folgende Schlüsse ziehen:

1. Das Maximum der photochemischen Induction des normalen Chlorgemisches sinkt durch die Gegenwart von $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff von 100 auf 37,8 herab. [500]
2. Diese Schwächung der Verbindungsfähigkeit beruht nicht auf der durch den Wasserstoffzusatz bedingten Verdünnung, sondern auf einer von dem Wasserstoff ausgehenden katalytischen Wirkung.

Noch auffallender als bei Wasserstoff zeigt sich der Einfluss, welchen kleine Mengen fremden Gases auf die Verbindungsfähigkeit des normalen Chlorgemisches ausüben bei Zusatz von Sauerstoff, wie man aus den folgenden mit verschiedenen Sauerstoffmengen angestellten Versuchen entnehmen kann:

Versuchsreihe VII.

Temperatur 15,4; Barometerstand $0^m,755$.

I. Beobachtungszeit in Minuten.	II. Normales Gas für sich.	III. Normales Gas mit $\frac{5}{1000}$ Sauerstoff.	IV. Normales Gas nach längerem Durchleiten.	V. Normales Gas mit $\frac{13}{1000}$ Sauerstoff.	VI. Normales Gas für sich.
0					
1	5,2	1,0	4,0	1,0*	15,6
2	7,3	2,0	5,0	2,0	24,0
3	9,4	4,0	3,0	1,0	27,1
4	11,5	3,0	3,0	1,0	29,9
5	13,5	3,0	5,0	1,0	38,5
6	15,6	4,0	6,0	1,0	38,5
7	20,3	4,0	3,0	2,0	44,7
8	24,3	4,0	3,0	1,0	?
9	30,4	5,0*	3,0	1,0	47,0*
10	36,9	5,0	4,0*	1,0	45,0
11	40,0	4,0	5,0	1,0	47,0
12	48,0	4,0	6,0	1,0	
13	53,0*	5,0	5,0	1,0	
14	53,0	5,0	4,0	2,0	
15		5,0	5,0	2,0	
16		5,0			

Die erste Columne enthält die Zeiten der Beobachtungen in Minuten, die übrigen die in einer Minute durch Bestrahlung gebildete Salzsäure. Die constant gewordene Wirkung des normalen Gases betrug im Mittel vor den Versuchen und nach denselben 48,8. Durch $\frac{5}{1000}$ Sauerstoffzusatz sank sie auf 4,7, und durch Zusatz von $\frac{13}{1000}$ auf 1,3 herab.

[**501**] Die Versuche zeigen daher,

1. dass die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases eine noch viel grössere Schwächung durch Sauerstoff als durch Wasserstoff erleidet, und zwar in einem solchen Maasse, dass das Inductionsmaximum durch einen $\frac{5}{1000}$ betragenden Sauerstoffzusatz von 100 auf 9,7 und durch einen Sauerstoffzusatz von $\frac{13}{1000}$ von 100 auf 2,7 herabsinkt. Es folgt ferner aus diesen Versuchen,
2. dass das unter dem katalytischen Einflusse des Sauerstoffs verringerte Inductionsmaximum durch Bestrahlung in kürzerer Zeit erreicht wird als das grössere Inductionsmaximum des normalen Gases.

Im Folgenden geben wir die katalytische Wirkung eines dem normalen Gase beigemengten Chlorüberschusses. Die etwas

grossen Ungleichheiten, welche sich in den einzelnen Beobachtungen zeigen, rühren von einem zufälligen capillaren Widerstande im Beobachtungsrohr her, und verschwinden, wenn man die Mittel aus mehreren Ablesungen nimmt.

Versuchsreihe VIII.

Beobachtungszeit.	Normales Gemisch vor den Versuchen.	Normales Gemisch nach den Versuchen.	Normales Gas mit $\frac{10}{1000}$ Chlor.	Normales Gas mit $\frac{75}{1000}$ Chlor.	Normales Gas mit $\frac{180}{1000}$ Chlor.
0					
1	8,3	3,1	2,1	2,1	0,0
2	20,8	14,6	6,7	2,6	0,0
3	26,1	55,9	14,8	10,9	0,0
4	35,3	56,0	26,0	21,9	15,6
5	43,5	57,3*	34,0	25,9	13,5
6	50,2		32,9	30,2	18,8
7	60,0*		37,4*	26,0	19,8
8	61,0		36,0	27,6	23,5*
9	?		39,5	29,1*	25,3
10	60,0		35,0	31,5	?
11			35,0	30,5	25,9
12			35,0	30,5	24,0
13				26,5	23,0
14				29,5	24,0

[502] Aus diesen Zahlen ergiebt sich,

dass von Chlor ein viel geringerer katalytischer Einfluss auf die photochemische Induction ausgeübt wird als von Wasserstoff oder Sauerstoff, und dass das Inductionsmaximum durch $\frac{10}{1000}$ Chlor von 100 auf 60,2, durch $\frac{75}{1000}$ von 100 auf 50,3 und durch $\frac{180}{1000}$ von 100 auf 41,2 herabsinkt.

Es schien uns von besonderem Interesse die katalysirende Wirkung zu bestimmen, welche Salzsäure auf das normale Chlorgemisch ausübt. Wäre die Einwirkung dieser Säure so erheblich wie die der eben betrachteten Gase, so würden die Angaben unseres Instruments bei Anwendung verschieden gestalteter und verschieden grosser Insolationsgefässe, wie sie zur Erforschung der photochemischen Gesetze unentbehrlich sind, von sehr zweifelhaftem Werthe sein. Denn so schnell auch die Salzsäureabsorption erfolgen mag, immer würde doch die in dem normalen Gasgemisch während der Bestrahlung noch nicht absorbirte Menge der Säure mit den Dimensionen des Bestrahlungsgefässes mehr oder weniger wechseln müssen. Glücklicher

Weise zeigen die folgenden Versuche für die katalytische Wirkung der Salzsäure einen so verschwindend kleinen Werth, dass sich ihr Einfluss gar nicht mehr nachweisen lässt. Diese Versuche wurden bei einer Temperatur von 16°,4 in der Weise angestellt, dass das Bestrahlungsgefäss zuerst mit reinem Wasser und dann mit Salzsäure von 1,148 specifischem Gewicht gefüllt wurde, wobei die Beobachtungen jedesmal nicht eher benutzt wurden, als bis durch wiederholtes Hindurchleiten von Gas eine Maximumwirkung eingetreten war.

Um in dem Gase des Inductionsgefässes den Gehalt an Salzsäure zu bestimmen, wurde ein Liter Luft bei 16°,4 C. durch Salzsäure, vom specifischen Gewichte der im Insolationsgefäss benutzten, vermittelst einer Aspiratorvorrichtung geleitet, und nachdem sie auf diese Weise mit Salzsäure geschwängert war, durch einen mit chlorfreier Alkalilösung gefüllten Kugelapparat hindurchgesogen. Die Alkalilösung gab mit Salpetersäure übersättigt und mit Silberoxydlösung [**503**] gefüllt 0,0086 g Chlorsilber, was 1,3 ccm Salzsäuregas in 1 Liter Luft von 16°,4 C. und 0^m,7516 Druck entspricht.

Der Chlormischung des Insolationsgefässes waren daher 0,13 Proc. Salzsäure beigemischt. Die photochemische Messung mit diesem Gasgemisch gab:

Versuchsreihe IX.

Beobachtungszeit nach Minuten.	Gas mit reinem Wasser.	Gas neu durchgeleitet.	Gas mit $\frac{13}{1000}$ Salzsäure.
0			
1	10,4*	10,4*	
2	12,0	9,9	12,5*
3	12,0	11,0	13,5
4	12,5	10,4	9,4
5	11,5	11,5	8,3
6	8,3	11,5	9,4
7	10,3		9,4
8	10,1		12,3
9			12,1
10			12,1
11			10,1
12			11,1

Das Mittel aus der ersten Beobachtungsreihe ist 10,0, aus der zweiten 10,8 und aus der dritten 10,9. Diese Ueber-

einstimmung, die wir noch durch andere Versuche belegen könnten, zeigt:

dass ein Gehalt von 0,13 Proc. Chlorwasserstoffsäure im normalen Chlorgemisch keinen bemerkbaren Einfluss auf die Induction ausübt.

Die bisher betrachteten Bedingungen, unter welchen das Chlorknallgas bei der Bestrahlung in den inducirten Zustand übergeht, liessen es als möglich erscheinen, dass sich nichtinducirtes Gas gegen inducirtes wie ein substantiell verschiedener Körper verhalte. Die folgenden Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Dieselben wurden in der einfachen Weise ausgeführt, dass zu dem im Bestrahlungsgefäss befindlichen, auf das Maximum der Induction gebrachten Chlorgemisch eine an der Scale gemessene Menge nichtinducirten Gases hinzugefügt und [504] die Zeit beobachtet wurde, bis zu welcher das anfängliche Inductionsmaximum wieder hergestellt war.

Versuchsreihe X.

Beobachtete Zeit in $\frac{1}{2}$ Minute.	Inducirtes Gas.	Inducirtes Gas mit $\frac{6,2}{1000}$ nichtinducirtem Gase.	Inducirtes Gas mit $\frac{6,4}{1000}$ nichtinducirtem Gase.
0			
0,5	7,5*	4,0	4,0
1	6,5	4,0	6,0
1,5	7,0	4,5	6,0
2	8,0	3,0	5,0
2,5	7,0	5,0	8,0*
3		7,0*	7,5
3,5		7,5	7,5
4		7,5	8,0
4,5		7,5	7,5
5		7,5	
5,5			

Diese Versuche zeigen daher,

1. dass nichtinducirtes Gas gegen inducirtes wie eine Contactsubstanz wirkt;
2. dass schon ein Zusatz von $\frac{6}{1000}$ des ersteren bewirken kann, dass die Induction von 100 auf 55,5*) herabsinkt.

*) Mittlere Wirkung der ersten Beobachtungsreihe gleich 100 gesetzt.

Die Curven Fig. 11 stellen die Abhängigkeit dar, in welcher die photochemische Induction des Chlorknallgases von der Masse und Substanz beigemengter Gase steht. Die Abscissenlinie giebt

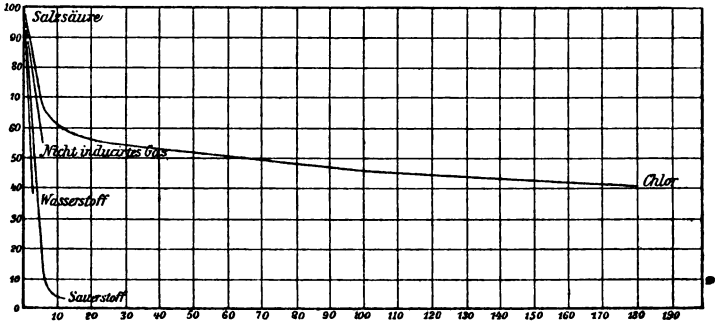

Fig. 11.

die Volumina der zugesetzten Gase auf 1000 Volumina der normalen Chlormischung, und die Ordinaten der Wirkung, welche bei gleichbleibender Lichtstärke unter dem Einflusse dieser zugesetzten fremden Gase ausgeübt werden.

Eliminirt man aus den Werthen der Beobachtung den Einfluss, welchen die durch das hinzugefügte Gas bewirkte Ausdehnung ausübt, und reducirt man die chemische Wirkung auf die Einheit der Lichtstärke, so lassen sich aus den so berechneten Grössen Curven construiren, welche die Abhängigkeit der katalysirenden Wirkung von der [505] Substanz und Masse der Contactssubstanz ausdrücken. Unsere Versuche sind indessen noch nicht zahlreich und umfassend genug, um schon hier auf diese Betrachtungen näher eingehen zu können.

Wir sind noch auf eine andere sehr merkwürdige Beziehung der photochemischen Induction geführt worden, welche für diese ganze Classe von Erscheinungen besonders wichtig ist, und die in Folgendem besteht:

Im Dunkeln erzeugtes, von jeder Spur fremder Beimischungen befreites, normales Gas gebraucht, wie wir gezeigt haben, eine gewisse Zeit, um durch Bestrahlung auf das Inductionsmaximum gebracht zu werden. Diese Zeit ändert sich nicht, wenn ein solches Gas im Dunkeln längere Zeit vor der Bestrahlung sich selbst überlassen wird. Enthält es dagegen nur Spuren fremder Beimischungen, die so verschwindend klein sein können, dass sie auf die Grösse des Inductionsmaximums gar keinen bemerk-

baren Einfluss mehr ausüben, so verkürzt sich die zur Herstellung des Inductionsmaximums erforderliche Bestrahlungsdauer, wenn man die Gasmischung vorher im Dunkeln einige Zeit sich selbst überlassen hat. Diese Erscheinung tritt am augenfälligsten hervor, wenn man schon so lange Gas durch den Apparat geleitet hat, dass die letzten nur noch nach Billionteln zu schätzenden Luftbeimengungen so gering geworden sind, dass ihre weitere Beseitigung schon keinen verringernden Einfluss mehr auf das Inductionsmaximum ausübt. Wir geben von mehreren zur Constatirung dieser Thatsache angestellten Versuchsreihen nur die folgende, welche mit einem flachen, nur 2 bis 3 ccm Gas fassenden Insolationsgefäss ausgeführt wurde, durch welches schon zwei Tage lang viele Liter Chlorknallgas geleitet waren. Die oberste Horizontalspalte der Tabelle enthält die Nummer der Beobachtungsreihen in der Ordnung, wie sie angestellt wurden; die zweite enthält die Verdunkelungszeiten des jedesmal im Dunkeln neu entwickelten Gases; die dritte giebt die Zeit an, während welcher zwischen je zwei Beobachtungsreihen neues Gas durch den [506] Apparat geleitet wurde. Die den Argumenten der Horizontalspalten entsprechenden Verticalcolumnen geben die Grösse der photochemischen Wirkungen zu den in der ersten Verticalcolumne enthaltenen Beobachtungszeiten.

Versuchsreihe XI.

	No. 1. 0′	No. 2. 30′	No. 3. 0′	No. 4. 30′	No. 5. 0′	No. 6. 30′	No. 7. 0′	No. 8. 30′	No. 9. 0′	No. 10. 40′
	4′	4′	4′	?	20′	*)	2′	5′	4′	
0′										
1	?	2,1	3,1	5,2	4,3	1,0	10,0	2,1	6,3	2,2
2	6,3	9,4	8,3	15,6	16,7	21,9	19,3	21,8	20,8	12,2
3	7,3	20,8	10,4	22,9	19,8	28,1*	22,9	27,0*	21,9	21,9
4	10,4	21,9	11,5	23,3	21,9	27,8	25,5	27,3	25,0	24,3
5	12,6	24,0	15,6	25,3	23,9	28,3	26,1*	27,3	28,5*	26,7*
6	14,6	26,3*	17,7	27,3*	26,3*	29,4	26,8	29,3	28,3	25,8
7	?	27,3	19,8	26,9	25,3		28,8	26,8	28,5	26,3
8	19,2	26,3	22,3	27,0	27,3		28,0			
9	23,3	27,9	26,3*		29,8					
10	24,3		26,3							
11	24,3		26,9							
12	28,0*									
13	28,0									
14	28,0									
15	28,0									
16	28,0									

*) Entwickelungsgefäss gewechselt und lange Zeit hindurch geleitet.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt:

1. dass der Verbindungswiderstand des noch nicht völlig von Luft befreiten Gases, wenn dasselbe im Dunkeln sich selbst überlassen wird, abnimmt;
2. dass diese freiwillig im Dunkeln eintretende Abnahme in dem Maasse geringer wird, als die Reinheit des Gases bei fortgesetztem Gasdurchleiten zunimmt;
3. dass diese Abnahme des Verbindungswiderstandes noch statt hat, wenn das Gas so rein geworden ist, dass bei dessen fortgesetztem Durchleiten durch das Bestrahlungsgefäss schon keine Vermehrung des Inductionsmaximums mehr bemerkbar ist.

Den Versuchen entsprechen in der Ordnung, wie sie angegestellt sind, folgende, wie man sieht, immer gleich bleibende Mittelwerthe der Inductionsmaxima, die von den mit Sternchen bezeichneten Beobachtungen an gerechnet sind: [507]

No. 1.	28,0	+ 0,6
» 2.	27,0	— 0,4
» 3.	26,8	— 0,9
» 4.	27,1	— 0,3
» 5.	27,2	— 0,2
» 6.	28,4	+ 1,0
» 7.	27,4	0,0
» 8.	27,5	+ 0,1
» 9.	28,1	+ 0,7
» 10.	26,3	+ 1,1
Mittel	27,4	

Die Curven Fig. 12 (s. nächste Seite) geben ein anschauliches Bild von der Abnahme des Verbindungswiderstandes bei der Verdunkelung. Die Abscissenlinien drücken die Dauer der Bestrahlung, die Ordinaten die dieser Bestrahlungsdauer entsprechenden chemischen Wirkungen aus, gemessen durch die in einer Minute gebildete Salzsäure. Alle mit ungeraden Nummern versehenen Curven stellen in der Ordnung von unten nach oben den Gang der Induction des in immer grösserer Reinheit frisch dargestellten Gases dar; die mit geraden Nummern versehenen dagegen zeigen den Gang der Induction, nachdem dasselbe Gas eine längere Zeit sich selbst im Dunkeln überlassen blieb. Man sieht, dass die flacheren Curven des frisch bereiteten Gases No. 1, 3, 5, 7 und 9 sich mit wachsender Reinheit des Gas-

gemisches immer mehr emporrichten, und den Curven, welche verdunkeltem Gase entsprechen, immer mehr nähern, bis beide in No. 9 und 10 nahe innerhalb der Beobachtungsfehler zusammenfallen.

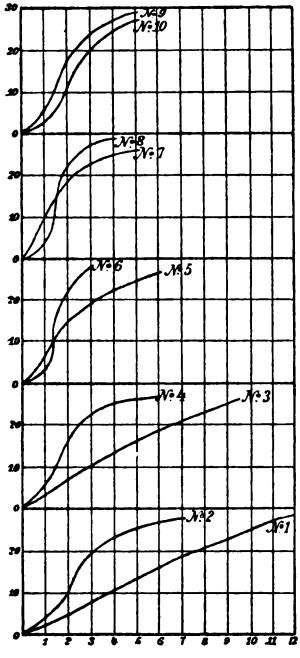

Fig. 12.

Vollkommen chemisch reines Chlorknallgas verhält sich daher sehr verschieden von solchem, welches eine, wenn auch nur verschwindend kleine Verunreinigung enthält. Das erstere verändert seinen Verbindungswiderstand, im Dunkeln sich selbst überlassen, nicht. Bei dem anderen verringert sich dieser Widerstand unter denselben Umständen von selbst, ähnlich wie eine aus ihrer Lage gebrachte Feder infolge der elastischen Nachwirkung nach und [508] nach in die ursprüngliche Lage zurückkehrt. Es giebt mithin einen normalen Verbindungswiderstand w, welcher der vollkommen reinen Chlormischung zukommt, der sich nicht von selbst, sondern nur bei der Bestrahlung ändert, und einen erhöhten Verbindungswiderstand $w + n$, der nach und nach von selbst auf den normalen Widerstand w zurücksinkt. Es schien uns nicht unmöglich, dass dieser erhöhte Verbindungswiderstand $w + n$ mit der Substanz der Pole in Beziehung stehen könne, an dem das Gas sich abschied. Weitere Versuche haben uns aber gezeigt, dass ganz dieselben Erscheinungen eintreten, mag das Gas an Polen von Platin oder Kohle ausgeschieden werden.

Wenn wir die aus unseren Versuchen bisher abgeleiteten Gesetze der photochemischen Induction überblicken, so liegt es sehr nahe, eine Erklärung derselben in der einfachen Annahme zu suchen, dass das Chlor oder der Wasserstoff oder beide Gase durch Insolation in einen allotropischen Zustand leichterer Verbindungsfähigkeit übergehen, oder mit anderen Worten, dass diese Gase (oder eines derselben) ähnlich dem gewöhnlichen

und ozonisirten Sauerstoff bald passiv bald activ sein können. Wenn diese Erklärung die richtige wäre, so müssten sich jene Gase auch dann noch in den Zustand der Induction versetzen lassen, wenn sie, jedes einzeln, der Bestrahlung ausgesetzt würden. Dass dies aber keineswegs der Fall ist, haben uns directe Versuche gezeigt, die auf folgende Weise ausgeführt wurden.

Wir liessen die in zwei gesonderten Thonzellen bei Lichtausschluss auf gewöhnliche Art elektrolytisch entwickelten Gase jedes für sich durch zwei enge bündelförmig zusammengebogene 2 bis 3 Fuss lange Glasröhren streichen, welche durch die Fensterlade unseres verdunkelten Zimmers ins Helle geführt und von da wieder in das dunkele Zimmer zurückgeleitet wurden, wo sie sich zu einer mit dem Beobachtungsinstrumente communicirenden Röhre vereinigten. Mit Hülfe dieser dem Lichte ausgesetzten Glasröhren liess sich jedes einzelne der gemischt in das Instrument [**509**] eintretenden Gase getrennt insoliren und auf die dabei eingetretenen Veränderungen der Verbindungsfähigkeit prüfen. Wir entwickelten das in getrennten Zellen abgeschiedene Gas, während die zur Insolation der getrennten Gase bestimmten Röhren sorgfältig mit schwarzen Pappekapseln verdunkelt waren, so lange, bis dasselbe die zu Beobachtungen erforderliche Empfindlichkeit erreicht hatte, und bestimmten den Gang der Induction durch zwei aufeinander folgende Beobachtungsreihen, bei deren ersterer die Gase insolirt, bei deren letzterer dagegen jedes für sich der Bestrahlung zuvor ausgesetzt war. Bei der ersten der folgenden Versuchsreihen wurde helles vom gesammten Himmel ausgehendes Tageslicht, bei der zweiten directes Sonnenlicht zur Insolation benutzt. Die Verticalspalte I enthält die Zeit der Beobachtung, die Spalte II giebt die diesen Zeiten zugehörigen Wirkungen für die Dauer einer Minute, und zwar *a* für das nicht insolirte und *b* für das unmittelbar vorher insolirte Gas. (Tabelle umstehend.)

Obgleich die zur Insolation der getrennten Gase dienende Helligkeit bei diesen Versuchen so gross war, dass die Verbindungsfähigkeit der Gase, wenn sie gemischt gewesen wären, sich momentan bis zur explosiven Entzündung gesteigert haben würde, so zeigte sich bei den ganz [**510**] unter denselben Verhältnissen getrennt insolirten Gasen innerhalb der Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler dieselbe Verbindungsfähigkeit wie bei dem gar nicht insolirten Gase. Diese Versuche zeigen daher, dass das Licht weder im Wasserstoff noch im Chlor allein

eine Veränderung hervorbringt und dass die in einem Gemische beider vom Lichte hervorgebrachten Wirkungen auf photochemischen Einflüssen beruhen müssen, welche sich lediglich nur *auf die in Thätigkeit begriffene Anziehung chemisch wirkender Molecüle* erstrecken.

Versuchsreihe XII.

Erste Versuchsreihe mit Tageslicht.			Zweite Versuchsreihe mit directem Sonnenlicht.		
I.	II.		I.	II.	
	a	*b*		*a*	*b*
0			0		
1	5,5	8,5	1	0,5	0,5
2	6,0	8,5	2	13,5	0,5
3	6,5	9,0	3	18,0	19,0
4	11,5	10,0	4	16,0	35,0
5	32,0	12,0	5	29,0	54,0
6	73,0	27,0	6	38,0	50,0
7	etc.	75,0	7	55,0	etc.
		etc.		etc.	

Wir haben im Verlaufe dieser Untersuchung vielfach Gelegenheit gehabt, zu zeigen, dass die Curven, welche für eine gleichbleibende Lichtstärke die Zunahme der chemischen Wirkungen nach der Zeit ausdrücken, ein Maximum in der Wirkungszunahme zeigen, das sich durch einen Wendepunkt an der Curve zu erkennen giebt. Es schien uns nicht ohne Interesse, noch weiter zu untersuchen, ob diese Eigenschaft der Inductionscurven in der Wirkungsweise der chemischen Kräfte überhaupt ihren Grund hat, oder ob der Einfluss des Lichts dabei eine besondere Rolle spielt. Wir haben daher noch einige Versuche über idiochemische Induction d. h. über die Zunahme der Verbindungsfähigkeit bei Reactionen angestellt, die ohne äussere Mitwirkung der Wärme, des Lichtes oder anderer fremder Kräfte allein und ausschliesslich unter dem Einflusse chemischer Kräfte selbst vor sich gehen.

Es diente zu diesen Versuchen eine sehr verdünnte wässerige, mit Weinsäure versetzte Bromlösung, die bei ein und derselben Temperatur im Dunkeln sich selbst überlassen eine sehr langsame Zersetzung erleidet, bei der das freie Brom allmählich in Bromwasserstoffsäure übergeht.

Von dieser Lösung wurde nach den Zeiten $T_0\ T_1 \cdots T_n$ ein

gleiches Volumen auf seinen Bromgehalt durch iodometrische Titrirung untersucht und durch Subtraction des so gefundenen Bromgehalts B_1 von dem zu Anfang des Versuchs vorhandenen Bromgehalt B_0 die Menge des vom Anfang des Versuchs bis zum Zeitpunkt der Titrirung in [511] Verbindung getretenen Broms $B_0 - B_1$ bestimmt. Bezeichnet man durch α die in einem Bürettengrade enthaltene Jodmenge, durch n die zur Zerstörung des Jods im Ueberschuss angewandte Masse schwefliger Säure, durch t die zur Zerstörung von ein Maass schwefliger Säure nöthigen Bürettengrade, durch t_1 die zur Zerstörung der überschüssig zugesetzten schwefligen Säure erforderlichen Bürettengrade, und durch Br und J die Atomgewichte des Jods und Broms, so erhält man die in dem untersuchten Flüssigkeitsvolumen enthaltene Brommenge B mit Hülfe der Gleichung:

$$B = \frac{\alpha (nt - t_1) Br}{J}.$$

Hat man auf diese Weise für die Zeiten $T_0 T_1 \cdots$ die in ein und demselben Maass Bromflüssigkeit vorhandenen Brommengen $B_0 B_1 \cdots$ bestimmt, so ergeben sich daraus die von einem Theil des in der Lösung ursprünglich vorhandenen Broms zu den Zeiten $T_1 T_2 \cdots$ in Verbindung getretenen Brommengen gleich $\frac{B_0 - B_1}{B_0}, \frac{B_0 - B_2}{B_0} \cdots$

Die Flüssigkeiten der Versuchsreihe XIII enthielten bei Versuch 1 auf 1 g Brom 1,139 krystallisirte Weinsäure und 648,9 g Wasser; bei Versuch 2 auf 1 g Brom 1,654 Weinsäure und 705,5 Wasser; bei Versuch 3 auf 1 g Brom 6,6166 Weinsäure und 1410,2 Wasser. Bei sämmtlichen Titrirungen war $\alpha = 0{,}0022593$. Als Werthe für J und Br wurden die Zahlen 794,37 und 500,00 bei der Berechnung angenommen.

Die folgende Zusammenstellung der Versuche giebt in der ersten Verticalspalte die Zeitdauer der freiwilligen Zersetzung in Stunden $T_0 T_1 \cdots$, die zweite, dritte und vierte die Elemente der Titrirung, die fünfte die Werthe $B_0 B_1 \cdots$ und die letzte $\frac{B_0 - B_1}{B_0}$ den Bromverlust 1 Theil Brom für die successiven Zeiten $T_0 T_1 \cdots$

[512] **Versuchsreihe XIII.**

Versuch 1.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	2	30,2	53,4	0,10864	0,00000
2	1	17,2	92,6	0,10722	0,01307
18	2	29,7	52,3	0,10651	0,01961
20	2	19,1	46,7	0,10566	0,02743
26	2	15,0	44,0	0,10381	0,04446
42,5	2	40,9	56,5	0,10253	0,05624
65,5	2	39,7	45,6	0,07323	0,32574
88,5	1	16,4	59,9	0,06185	0,43068
136,5	1	35,5	68,6	0,04707	0,56673
163,0	1	50,5	79,5	0,04124	0,62039

Versuch 2.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	2	10,9	42,1	0,10424	0,00000
17	2	45,0	59,0	0,10381	0,00413
27	2	30,1	50,0	0,09415	0,09680
102,5	1	33,3	69,1	0,05091	0,51164
125	1	29,1	60,7	0,04493	0,56901
150	1	35,8	61,2	0,03612	0,65354
198	1	52,4	71,2	0,02673	0,74362

Versuch 3.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	1	5,0	42,6	0,05347	0,00000
17	1	22,5	59,0	0,05190	0,02935
27	1	18,3	50,0	0,04508	0,15695
76	1	18,4	35,5	0,02474	0,53538
102,5	1	63,4	69,1	0,00811	0,84841
125	1	58,3	60,7	0,00341	0,93616
150	1	60,1	60,1	0,00000	1,00000

Die den Versuchen 1, 2 und 3 entsprechenden Curven No. 1, 2 und 3 Fig. 13 zeigen die Zunahme der gebildeten

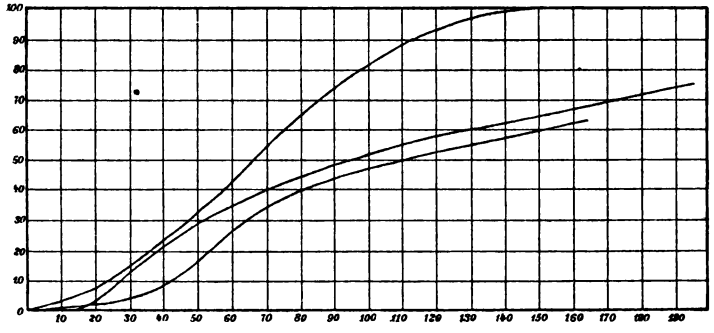

Fig. 13.

Bromwasserstoffsäure nach den auf der Abscissenlinie aufgetragenen Zeiten.

Es kann mithin, da auch diese Curven einen Wendepunkt haben, bei der idiochemischen Induction, wie bei der [513] photochemischen eine Phase im Verlaufe der Zersetzung geben, wo die Wirkungs*zunahme* ein Maximum erreicht. Der Eintritt eines solchen Maximums scheint daher nicht in einer besonderen Eigenthümlichkeit der Lichtwirkungen, sondern in der Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte selbst zu liegen.

Die Gesetze der photochemischen Induction, welche wir in diesem Abschnitte festgestellt haben, geben den Schlüssel zur Erklärung für viele der räthselhaften Erscheinungen, welche den photographischen Processen zum Grunde liegen. Ohne hier auf die Beziehungen dieser Gesetze zu den Vorgängen bei der Photographie im Allgemeinen ausführlicher einzugehen, wollen wir nur einer Erscheinung Erwähnung thun, die so räthselhaft gewesen ist, dass man geglaubt hat, sie nur durch die Annahme einer ganz neuen Eigenschaft gewisser Lichtbestandtheile, sogenannter »*rayons continuateurs*« erklären zu können. Diese Erscheinung beruht auf folgenden zuerst von *E. Becquerel* angestellten Beobachtungen. Setzt man eine iodirte *Daguerre*'sche Platte oder ein empfindliches photographisches Papier, welches zur Hälfte verdunkelt ist, einer gleichförmigen Bestrahlung aus,

die nicht hinreicht, einen unmittelbar sichtbaren oder durch photographische Präparation darstellbaren Lichteindruck zu erzeugen, so hat das Papier oder die Platte die Eigenschaft erlangt, wenn alle Punkte ihrer Oberfläche nun einer schwachen *gleichförmigen* Beleuchtung ausgesetzt werden, an der vorher insolirten Stelle sich zu schwärzen, während die vorher nicht insolirte noch unverändert bleibt. Geschah die erste kurze Insolation nicht an allen Stellen mit gleicher Lichtstärke, so erfolgt später die Schwärzung mit einer diesen Lichtstärken entsprechenden Intensität, und zwar so vollkommen, dass ein angefangenes *Daguerre*'sches Bild fast eben so vollkommen ausgearbeitet wird, als ob die ursprünglichen Abstufungen des Lichts, nicht aber ein an allen Stellen gleich starkes Licht darauf fortgewirkt hätte. Um diese auffallende Erscheinung zu erklären, bedarf es der Annahme nicht, dass [**514**] es eine besondere Classe von Lichtstrahlen giebt, welche die photochemischen Wirkungen nur fortzusetzen, aber nicht einzuleiten vermögen. Die Erscheinung ist vielmehr eine einfache Folge der photochemischen Induction, und zeigt, dass sich die von uns nur für das Chlorknallgas nachgewiesenen Phänomene auch bei anderen photochemischen Processen, nur in etwas veränderter Form wiederfinden. Wäre das Chlorknallgas ein fester Körper, der sich unbeschadet seiner Lichtempfindlichkeit wie Jodsilber auf Papier fixiren liesse, so müsste ein solches mit diesem Ueberzuge bedecktes Papier jenes auffallende Verhalten genau so zeigen, wie man es auf *Daguerre*'schen Platten oder photographisch wirksamen Schichten in der Wirklichkeit beobachtet. Um diese Behauptung zu rechtfertigen, wollen wir uns vorstellen, dass eine solche Chlorknallgasschicht die Empfindlichkeit des Gases in Versuchsreihe IV Versuch *d* dieser Abhandlung besitze. Wir wollen uns ferner vorstellen, dass die Schicht zur Hälfte verdunkelt, zur Hälfte frei 5 Minuten lang wie in Versuch 1 bestrahlt worden sei, so ist die Wirkung auf dem verdunkelten wie auf dem beleuchteten Theile der Schicht immer noch 0, wie die Zahlen des Versuchs 1 zeigen. Die Platte wird daher weder auf dem verdunkelten noch auf dem beleuchteten Theile eine Veränderung zeigen und eben so wenig durch irgend ein Reagens eine solche erkennen lassen. Setzt man aber jetzt die ganze Schicht einer gleichförmigen Bestrahlung aus, so wird sich der eben verdunkelte Theil derselben ganz anders verhalten als der bereits insolirte. Dieser letztere wird nun in den ersten

5 Minuten eine Veränderung erleiden, welche durch die gebildete Salzsäuremenge $2{,}1 + 14{,}6 + 29{,}2 + 31{,}4 + 30{,}1 = 107{,}4$ ausgedrückt wird, während auf dem letzteren noch nicht insolirten Theile der Schicht in derselben Zeit und durch dieselbe Lichtmenge dem Versuche 1 *d* zufolge noch gar keine Salzsäurebildung stattfinden kann. Gäbe sich die Salzsäurebildung, wie bei dem Chlorsilber, durch eine dunkle Färbung zu erkennen, so würde der bei der ersten Bestrahlung verdunkelt gehaltene [515] Theil der Wasserstoffchlorschicht auch jetzt noch weiss, der andere dagegen schwarz erscheinen, sich also genau so verhalten wie unter denselben Verhältnissen die empfindliche Schicht einer Silberplatte oder eines photographischen Papiers.

Betrachten wir nun den zweiten Fall, wo ein durch verschiedene Lichtabstufungen begonnenes Bild bei einer darauf folgenden gleichförmigen Bestrahlung doch noch den früheren Lichtabstufungen entsprechend weiter ausgearbeitet und fortgebildet wird. Wir denken uns wieder eine fixirte Wasserstoffchlorschicht von der Empfindlichkeit der zur Versuchsreihe IV benutzten Chlormischung, und nehmen an, dass auf die Stellen $p_1\,p_2\,p_3\,p_4$ die auch bei jenen Versuchen benutzten Lichtstärken 1, 1,78, 2,45, 4,17 einwirken, so ist den Versuchen 1 *c*, 2 *c*, 3 *c* zufolge nach Verlauf der ersten Minute die chemische Wirkung, gemessen durch die in der Minute gebildete Salzsäure, bei p_1 0, bei p_2 2,1, bei p_3 5,2 und bei p_4 65,6. Dividirt man diese Zahlen durch die zugehörigen Lichtstärken, so erhält man für die Salzsäuremengen, welche an den Stellen $p_1 p_2 \cdots$ in gleichen Zeiten bei der Bestrahlung 1, also bei einer gleichförmigen Beleuchtung gebildet werden, der Reihe nach die Werthe 0, 1,18, 2,12, 15,7. Diese Zahlen drücken mithin die Verbindungsfähigkeit oder, was dasselbe ist, die Empfindlichkeit der sensiblen Schicht an den Stellen $p_1\,p_2\,p_3\,p_4$ aus. Nach Verlauf der zweiten Minute würde die Empfindlichkeit an denselben Stellen 0, 6,07, 26,8, 29,3, und nach 3 Minuten würde sie 18,6, 32,7 und 54,7 geworden sein. Man sieht daher, dass die Empfindlichkeit der Schicht durch die ersten Lichteindrücke verändert wird, und zwar so verändert wird, dass der grösseren Helligkeit auch eine grössere Empfindlichkeit entspricht. Könnte man die Empfindlichkeit, welche die Schicht bei den ersten Lichteindrücken eines Bildes erlangt, durch Schattirungen auf dieselbe auftragen, so würden diese Schattirungen das Bild selbst

darstellen. Bei gleichförmiger Bestrahlung muss daher auch die chemische Wirkung diesem ideellen [516] Bilde conform erfolgen, und wenn die chemische Wirkung durch eine Färbung sichtbar wäre, ein wirkliches Bild entstehen.

Nachdem wir in diesem Abschnitte die wichtigsten Erscheinungen der photochemischen Induction betrachtet haben, wollen wir uns in dem nächsten mit den Gesetzen beschäftigen, von welchen die chemischen Wirkungen des Lichtes nach vollendeter Induction beherrscht werden.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

LANE MEDICAL LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on or before the date last stamped below.

NOV 18 1964

Jonen während
af. Herausg. von

Demonstrationen
Tag mit 90 Fig.
ausg. von A. von

u. 6. Tag, mit
. u. herausg. von
um 3.—6. Tag.

tion der organi-
(86 S.) ℳ 1.40.
ylreihe. (1837—
. (148 S.) ℳ 1.80.
ommenden orga-
. von M. u. A.

die Einwirkung
.) Herausg. von

Chemie, vorgetr.
on Dr. Arthur
. (61 S.) ℳ 1.—.
Untersuchungen.
. Ostwald. Mit

heorie inducirter
n. Mit 10 Fig.

t des Feuers etc.
d. Mit 5 Fig.

sura et gradibu
rausgegeben
Mit 35 Fi

und
stl

Q
111
085
no. 3
1892
LANE
HIST

A111H
085
~~Nr. 34~~
1892

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften.

41784

NAME

DATE DUE

Dean H. Kenyon KENYON NOV 18 1964

G.E. STECHERT
NEW YORK